

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

А. Г. ДАНИЛКОВИЧ
О. Р. МОКРОУСОВА

**СТРУКТУРУВАННЯ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ
ШКІРЯНО-ХУТРОВОЇ СИРОВИНИ**

Монографія

2025

УДК [675.03:675.6]:547.962.9(075.8)

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 Вченою радою

*Київського національного університету технологій та дизайну
(Протокол № 11 від 19.06.2024 р.)*

Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р.

Д18 Структурування колагену дерми шкіряно-хутрової сировини : моногр. / заг. ред. А. Г. Данилковича. Київ: КНУТД, 2025. 284 с.

ISBN 978-617-7763-64-1

У монографії викладено характеристики дубильних матеріалів, теоретичні основи і практичні аспекти процесів дублення та варіанти їх виконання у виробництві шкіри та хутра.

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

Лл. 27. Табл. 13. Бібліогр. 49.

УДК [675.03:675.6]:547.962.9(075.8)

ISBN 978-617-7763-64-1

© 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

**STRUCTURING OF COLLAGEN DERMA
OF THE RAW HIDE AND SKIN**

Monograph

2025

UDC [675.03:675.6]:547.962.9(075.8)

Da18

Reviewers:

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

Ye. Kuzminskyi – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Bioenergetics, Bioinformatics, and Ecobiotechnology, National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”.

*It was recommended for publication by the Scholarly Council of Kyiv National University of Technologies and Design
(Protocol No. 11 of 19.06.2024)*

Danylovych A., Mokrousova O.

Da18 Structuring of Dermal Collagen Of The Raw Hide And Skin: Monograph / edited by A. Danylkovych. Kyiv: KNUTD, 2025. 284 p.

ISBN 978-617-7763-64-1

The monograph presents characteristics of tanning materials, theoretical foundations and practical aspects of tanning processes, and various options for their implementation in the production of leather and fur.

Recommended for full-time and part-time undergraduate students (bachelors), master's students, graduate students, and research workers in the relevant field. It may be useful for employees of leather and fur enterprises.

Ill. 27. Tabl. 13. Bibliogr. 49.

УДК [675.03:675.6]:547.962.9(075.8)

ISBN 978-617-7763-64-1

© A. Danylkovych, O. Mokrousova, 2025
© KNUTD, 2025

ЗМІСТ

ВСТУП	9
1 ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРУВАННЯ	
КОЛАГЕНУ ДЕРМИ.....	11
2 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	
СТРУКТУРУЮЧИХ РЕАГЕНТІВ.....	23
2.1 Сполуки хрому (III)	24
2.1.1 Хромгідроксокомплексні аміни	49
2.1.2 Хромгідроксокомплексний монтморилоніт	54
2.2 Сполуки алюмінію (III)	59
2.3 Сполуки цирконію (III)	64
2.4 Сполуки титану (IV)	73
2.5 Сполуки заліза (III) і кремнію	76
2.6 Гетерополіядерні комплексні сполуки	80
2.7 Реагенти рослинного походження	87
2.8 Синтетичні структуруючі сполуки	105
2.9 Низькомолекулярні структуруючі сполуки	123
2.10 Синтетичні полімери	128
2.11 Сульфїтцелюлозний екстракт	133
3 ВЗАЄМОДІЯ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ З МІНЕРАЛЬНИМИ	
РЕАГЕНТАМИ	137
3.1 Структурування колагену сполуками хрому (III)	137
3.2 Структуруюча дія сполук алюмінію (III).....	193
3.3 Використання сполук цирконію (III)	
для структурування колагену дерми	200

3.4 Структуруюча дія сполук титану (IV)	204
3.5 Структуруюча дія сполук заліза (III) та кремнію	206
3.6 Структурування колагену дерми гетерополіядерними комплексними сполуками	209
4 ВЗАЄМОДІЯ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ З ОРГАНІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ	219
4.1 Використанням танідів і синтетичних сполук для формування колагену дерми	219
4.2 Структуруюча дія альдегідів	243
4.3 Використання жирових реагентів для формування колагену дерми	252
5 КОМПЛЕКСНА ДІЯ ХІМІЧНИХ РЕАГЕНТІВ ПРИ СТРУКТУРУВАННІ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ	258
ПІСЛЯМОВА	277
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	278

CONTENTS

INTRODUCTION	9
1 FEATURE OF DERMA COLLAGEN STRUCTURING.....	11
2 PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF	
STRUCTURING AGENTS	23
2.1 Chromium (III) Compounds	24
2.1.1 Chromium Hydroxoamino Complexes.....	49
2.1.2 Chromium Hydroxomontmorillonite	54
2.2 Aluminum (III) Compounds	59
2.3 Zirconium (III) Compounds	64
2.4 Titanium (IV) Compounds	73
2.5 Iron (III) and Silicon Compounds	76
2.6 Heteropolynuclear Complex Compounds.....	80
2.7 Plant-Based Reagents	87
2.8 Synthetic Structuring Compounds	105
2.9 Low-Molecular Weight Structuring Compounds	123
2.10 Synthetic Polymers	128
2.11 Sulfite Cellulose Extract	133
3 INTERACTION OF DERMAL COLLAGEN WITH	
MINERAL AGENTS	137
3.1 Structuring of Collagen with Chromium (III)	
Compounds.....	137
3.2 Structuring Effect of Aluminum (III) Compounds.....	193
3.3 Use of Zirconium (III) Compounds for Collagen	
Structuring.....	200
3.4 Structuring Effect of Titanium (IV) Compounds.....	204

3.5 Structuring Effect of Iron (III) and Silicon Compounds.....	206
3.6 Structuring of Dermal Collagen with Heteropolynuclear Complex Compounds	209
4 INTERACTION OF DERMAL COLLAGEN WITH ORGANIC AGENTS	219
4.1 Use of Tannins and Synthetic Compounds for Collagen Formation	219
4.2 Structuring Effect of Aldehydes	243
4.3 Use of Fatty Reagents for Collagen Formation	252
5 COMPLEX ACTION OF CHEMICAL REAGENTS DURING COLLAGEN STRUCTURING	258
AFTERWORD	277
REFERENCES	278

ВСТУП

Формування якісних шкіряних і хутрових матеріалів вимагає ефективного проведення послідовних процесів в багато-стадійних, матеріалоемних технологіях їх виробництва. При цьому особлива роль належить процесу дублення, в якому відбувається структурування колагену дерми шкіри й шкірної тканини хутра.

Процеси структурування шкіряного і хутрового напівфабрикату відіграють вирішальну роль при формуванні функціональних властивостей готових матеріалів. При цьому відбуваються глибокі хімічні й структурні перетворення, насамперед колагену дерми шкіри і шкірної тканини хутра. З цією метою використовується широкий асортимент мінеральних і органічних реагентів та матеріалів різного хімічного складу та структури. Слід відзначити незворотність процесів їх взаємодії з колагеном дерми при утворенні нових міжмолекулярних зв'язків у волокнистій структурі напівфабрикату. На цій стадії формується комплекс основних фізико-хімічних і технологічних властивостей шкіри й хутра.

Найбільш поширеними технологічними варіантами дублення є мінеральне і, особливо, це стосується хромового, незважаючи на його техногенну небезпеку. При цьому, слід відзначити високу ефективність взаємодії сполук хрому з утворенням ковалентних зв'язків з колагеном дерми і формуванням матеріалу з комплексом високих пружно-пластичних властивостей. Використання інших мінеральних сполук обумовлено, в значній мірі, підвищеною чутливістю хімічної структури кола-

гену до умов проведення технологічного процесу і в зв'язку з цим додатковими труднощами його контролю. Застосування гетерополіядерних сполук при мінеральному дубленні забезпечує ефективне використання поліфункціональних груп колагену дерми, що підвищує ступінь його хімічного структурування.

Органічне дублення характеризується використанням реагентів з широким розміром частинок і різною хімічною активністю. Завдяки більших розмірів частинок і утворенням великої кількості фізико-хімічних зв'язків за участю амінних і пептидних груп колагену дерми формуються шкіри з високим об'ємним виходом і пластичністю. При цьому синтетичні дубителі різного хімічного складу і структури молекул мають специфічне використання при виготовленні натуральних матеріалів широкого асортименту.

Комбіноване дублення передбачає сумісне використання мінеральних і органічних сполук, в якому відбувається їх взаємодія та ефективне зв'язування з активними групами колагену кислотного і основного характеру. Це сприяє формування стабільної структури натурального матеріалу. Сформована при дубленні структура напівфабрикату забезпечує ефективне проведення подальших фарбувально-жирувальних та сушильно-зволожувальних процесів і операцій залежно від функціонального призначення матеріалу.

1 ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРУВАННЯ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ

Процес структурування колагену дерми повністю змінює фізико-хімічні властивості напівфабрикату, перетворюючи його в дублений матеріал. У хутровому виробництві при структуруванні змінюється не лише колаген дерми, а й кератин волосяного покриву, які визначають властивості шкіряного і хутрового напівфабрикату при їх оздоблюванні, а також при виробництві та експлуатації шкіряних і хутряних виробів.

Після пікелювання або квашення голина та шкірна тканина хутрових шкур досить розпушені, але їх структура недостатньо скріплена. Міцність виробленого таким чином шкіряного та хутрового напівфабрикату може порушитися в процесі експлуатації готових виробів під впливом зовнішніх умов, зокрема атмосферної вологи. У цьому разі може відбуватися розпикелювання напівфабрикату та набухання дерми. Слід відзначити, що пікельований напівфабрикат нестійкий до підвищеної температури, дії ензимів та інших хімічних реагентів (кислот, лугів тощо). Тому ускладнюється проведення фарбування та сушіння, які виконуються за температури 35–55 °C з використанням сильнодіючих окиснювачів і відновників.

Для усунення цих недоліків зневолошений напівфабрикат – голина і хутрові шкури обробляють структуруючими реагентами. При цьому відбувається закріплення утвореного попередніми обробленнями стану дерми, надання оброблюваному напівфабрикату стійкості до дії тепла, вологи, різних хімічних реагентів і ензимів. Отже результатом цього процесу є отри-

мання продубленого напівфабрикату голини та хутрових шкурок, що проявляється в суттєвому підвищенні його гідротермічної стійкості чи температури зварювання напівфабрикату, зниження його здатності до набухання та збільшення пористості після сушіння. Також взаємодія структуруючих реагентів з волосом приводить до підвищення пружності, зниження змочуваності та зміни зовнішнього виду волосяного покриву. Численні експлуатаційні властивості шкіри та хутра зумовлені процесом структурування і значною мірою залежать від складу структуруючих речовин та природи їх зв'язку з функціональними групами колагену.

Таким чином дублення визначається ступенем структурування колагену дерми шляхом взаємодії дубильних речовин з білком з утворенням хімічних зв'язків між поліпептидними ланцюжками макромолекулярної структури шкір тварин.

Механізм дублення білкової структури напівфабрикату полягає в тому, що дубильні речовини дифундують у структуру дерми і волосу та хімічно зв'язуються з білком, утворюючи немовби скріплюючу сітку і фіксуючи фібрилярні елементи насамперед колагену, внаслідок чого властивості напівфабрикату незворотно змінюються. Хімічна взаємодія дубителя з білком відбувається за допомогою існуючих у ньому функціональних груп. Спочатку дубитель по капілярах проникає в білкову структуру напівфабрикату і відкладається на його активних центрах з наступним хімічним зв'язуванням. Взаємозв'язок цих процесів полягає у тому, що кожний наступний процес обумовлюється попереднім.

Реагування різноманітних за хімічною будовою дубильних речовин з функціональними групами білків проявляється

утворенням водневих, електровалентних і більш міцних ковалентних зв'язків у різних співвідношеннях. Але у всіх випадках структура напівфабрикату незворотно змінюється і набуває нових властивостей, які забезпечують матеріалу стійкість до впливу зовнішніх чинників.

Взаємодія дубильних речовин з колагеном дерми може завершуватись утворенням зв'язків. Коли молекула дубителя з'єднує суміжні макромолекулярні ланцюжки, між ними утворюється хімічний зв'язок. В утворенні хімічних зв'язків у структурі колагену дерми при дубленні бере участь відносно невелика кількість частинок дубителя: лише 9 % дифундованих сполук хрому в дерму з'єднані з макромолекулами колагену двома зв'язками. Також не всі функціональні групи колагену взаємодіють з дубителями, більша їх частина залишається незмінною. При контакті колагену з синтетичним дубителем дисульфодіоксидифенілметаном взаємодія проявляється лише в 10,4 % амінокислотних залишків білка. Оскільки дублення хутрових шкур проходить при низьких концентраціях реагентів, то кількість утворених зв'язків буде значно менша. При цьому міцність утворених при дубленні хімічних зв'язків залежить від природи дубильних речовин, тобто від виду дублення, а також від наявності в складі білків і дубителя реакційно здатних функціональних груп.

Утворення міцних міжмакромолекулярних зв'язків пояснює підвищену стійкість дубленого напівфабрикату до дії ензимів, різноманітних гідролізуючих реагентів, зменшення його набухання, підвищення міцності при розтягуванні, зростання температури зварювання та низка інших механічних власти-

востей. Властивості дерми чи волосу, оброблених різними за природою дубильними речовинами, отримуються неоднакові внаслідок різноманітного хімічного складу дубильних сполук, природи одержаних зв'язків і кількості цих зв'язків між молекулярними ланцюжками напівфабрикату.

Для суттєвої зміни хімічних і фізико-механічних властивостей білків, як і будь-яких полімерів, достатньо невеликої кількості зв'язків. Підвищення температури зварювання напівфабрикату до необхідної технологічної межі в результаті дублення є основним критерієм закінчення цього процесу і доказом утворення нових міжмакромолекулярних зв'язків у структурі колагену. Зростання числа таких зв'язків у структурі напівфабрикату при дубленні супроводжується підвищенням його термостійкості [17] (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1 – **Залежність гідротермостійкості колагену дерми від вмісту дубителів**

Дерма	Вміст дубителя в дермі, %	Температура зварювання дерми, °C
До дублення		60,5
Після дублення: танідами	10,6	86,8
формальдегідом	0,08	77,4
	0,28	82,0
	0,44	87,0
сполуками хрому,	0,88	79,0
у перерахунку на Cr ₂ O ₃	3,0	98,2
	10,0	110,1

Експериментальні дані підтверджують, що збільшення вмісту дубильних речовин в структурі колагену сприяє утворенню більшої кількості міжмакромолекулярних зв'язків. Найважливішим проявом ефекту дублення є підвищення гідротермічної стійкості обводненого колагену, яка характеризується показником температури зварювання при нагріванні зразків у воді. Проте після досягнення певного максимуму температура зварювання починає знижуватись внаслідок подальшого відкладання дубителя на колагенових волокнах. Таке явище характерне для танідного дублення.

Теплова денатурація колагену являє собою процес, що перебігає поступово і прогресує в міру розриву спочатку менш міцних зв'язків, а потім і досить міцних міжмакромолекулярних зв'язків, утворених при дубленні. Тому термостійкість і характер зварювання колагену є критерієм оцінки різноманітних зв'язків і структурних змін в дубленому напівфабрикаті.

Стійкість напівфабрикату до нагрівання залежить від виду і умов проведення дублення. Недублений колаген дерми денатурується – зварюється за температури 58–62 °С. Найвища термостійкість напівфабрикату спостерігається при хромовому дубленні (120 °С), а найнижча – при дубленні сполуками алюмінію та деякими синтетичними дубителями. При цьому температура зварювання напівфабрикату зростає лише на 10–12 °С. Показник температури зварювання не завжди дозволяє визначити ступінь продубленості напівфабрикату, оскільки він залежить не лише від кількості фіксованого дубителя, а й від міцності утворених зв'язків.

Для того щоб досягти підвищення гідротермічної стійкості напівфабрикату і максимального скріплення суміжних елементів структури, потрібна певна кількість дубителя залежно від його виду, % маси сухого колагену: хромового – до 3 у перерахунку на оксид хрому (III), формальдегіду – 10 чи танідів – 30. Надлишкова фіксація дубителів, яка перевищує їх вміст в напівфабрикаті, знижує його міцність, і, як зазначалося, не призводить до помітного зростання температури зварювання. У цьому випадку дубитель діє як наповнювач, утруднюючи орієнтацію елементів структури при розтягуванні. Після досягнення оптимального ступеня продубленості напівфабрикату дубильні сполуки продовжують відкладатись у його міжструктурних проміжках, не утворюючи додаткових хімічних зв'язків чи сітчастих структур.

Введення дубильних речовин у структуру напівфабрикату зумовлює його стійкість до дії ензимів. Деякі дубителі не реагують з пептидними групами макромолекул колагену, але підвищують його ензимну стійкість. Отже, причина підвищення стійкості напівфабрикату до ензимів полягає не лише в утворенні між ними міцних хімічних зв'язків, але й в блокуванні пептидних груп колагену дерми. Зокрема, стійкість кератину до дії ензимів пояснюється існуванням стабілізаційних дисульфідних зв'язків. Дублений напівфабрикат стійкий до дії ензимів також внаслідок утворення хімічних зв'язків між його суміжними молекулярними ланцюжками.

Молекулярне скріплення суміжних структурних елементів колагену напівфабрикату і утворення сітчастої структури при його дубленні викликає зниження гідратації та набухання

білка. Колаген і після дублення зберігає властивості гідрофільного матеріалу, але його водопоглинання значно знижується.

Недублений, але повністю обводнений колаген дерми має в своїй структурі воду гідратації, міцно зв'язану з активними групами колагену, і воду набухання, розподілену між структурними елементами білка. У дубленому колагені дерми дещо зменшується кількість води гідратації і суттєво знижується кількість води набухання. Так, якщо у недубленому колагені дерми вміст води набухання складає біля 100 %, то після дублення сполуками хрому – близько 40 %, а танідами – близько 19 %.

Зниження здатності колагену дерми до набухання після дублення пояснюється взаємодією молекул води і частинок дубителя з одними і тими самими активними групами білка. Деяка частина активних груп колагену блокується дубителем, що знижує гідрофільність дерми. Отже, здатність колагену дерми до набухання залежить від кількості міжмолекулярних зв'язків у його структурі. За зменшенням вмісту води набухання у напівфабрикаті можна побічно характеризувати ефективність його дублення.

Міцність фіксації та рівномірність розподілу дубителя в дермі залежить від виду дубителя, умов дублення і виду білка. Формальдегід з розміром частинок до 0,3 нм глибоко проникає у фібрилярну структуру колагену дерми, забезпечуючи рівномірний розподіл і внутрішньомолекулярну взаємодію з його полярними групами. Молекули формальдегіду можуть реагувати з усіма поліпептидними ланцюжками та їх відгалуженнями незалежно від того, де вони розташовані – на поверхні білкової молекули чи всередині її. Після зварювання видубленого формальдегідом напівфабрикату, колаген дерми не руйнується, оскільки окремі його

поліпептидні ланцюжки зберігають зв'язок між собою. Хромовий дубитель з більшою молекулярною масою і розміром частинок 0,7 нм розподіляється у фібрилярній структурі напівфабрикату менш рівномірно. В колагені дерми залишаються окремі зони, де поліпептидні ланцюжки молекул не скріплені дубителем. Це підтверджується підвищенням стійкості хромованого колагену дерми з температурою зварювання 100 °С до дії ензиму трипсину [17] після подрібнення і додаткового хромування (таблиця 1.2).

Таблиця 1.2 – Переварювання трипсином колагену дерми залежно від її стану

Дерма	Переварювання трипсином колагену, %
Хромована не подрібнена	0–5
– подрібнена	20–50
Повторно хромована	0

Отже після подрібнення хромованого колагену дерми у ньому залишаються непродублені ділянки структури, котрі при повторному хромуванні взаємодіють з дубителем, обумовлюючи підвищення стійкості до дії ензимів.

Ще більш нерівномірний розподіл дубителя у структурі колагену дерми відбувається при дубленні танідами, розмір частинок яких близько 2 нм. Адсорбуючись на поверхні крупних структурних елементів дерми, молекули танідів утворюють напівпроникні мембрани, через котрі дифундують лише дрібні частинки дубителя. При цьому молекули танідів не проникають у фібрили колагену, а відкладаються на їх поверхні з утворенням напівпроникної оболонки. У фібрилярній структурі колагену залишається значна кількість непро-

дублених зон. При кип'ятінні у воді продубленого колагену дерми спостерігається значне його розчинення: після дублення танідами – до 40 %, формальдегідом – до 20 %.

Швидкість проникнення дубильного розчину та рівномірність розподілу його у дермі обумовлені дифузією і залежать від розміру пор, діаметра частинок та деяких інших чинників. У найпростіших випадках дифузія дубильного розчину характеризується законом Фіка згідно з рівнянням

$$M = -DS \frac{dC}{dx} dt,$$

де M – маса речовини, що продифундувала в напрямку x протягом часу dt через переріз S , перпендикулярний до напрямку x при градієнті концентрації dC/dx ;

D – коефіцієнт дифузії.

При взаємодії дубителя з колагеном дерми дифузія ускладнюється через утворення продифундованого шару. Товщина цього шару h залежить від швидкості дифузії dh/dt і коефіцієнта внутрішньої дифузії D_1 :

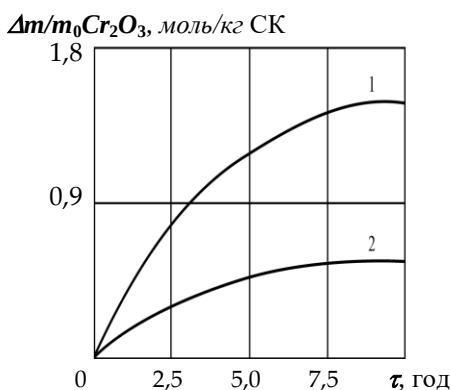
$$dh/dt = -D_1/h.$$

У процесі дублення напівфабрикату товщина шару h зростає, а отже, швидкість дифузії сповільнюється.

Після підготовчих процесів діаметр пор в дермі напівфабрикату складає 1–10 мкм. При дубленні альдегідами чи сполуками хрому пори залишаються незмінними, а після танідного дублення їх розміри суттєво зменшуються, що значно впливає на дифузію танідів.

При структуруванні хутрових шкіур поряд з колагеном шкірної тканини з дубителями взаємодіє і кератин волосу [17].

Волосяний покрив характеризується високою сорбційною здатністю і поглинає частину дубителя, дещо сповільнюючи його дифузію у шкірну тканину (рисунок 1.1). Однак не зважаючи на інтенсивну сорбцію, кількість фіксованого кератином дубителя і його міцність зв'язку з функціональними групами незначна. Це пояснюється великим вмістом у кератині цистину, особливістю якого є наявність міцних дисульфідних зв'язків ковалентного типу. Саме ці зв'язки і надають кератину стійкості до різноманітних впливів, у тому числі й до проникання та зв'язування дубильних речовин. Так, при сумісному обробленні хромовим дубителем волосу і шкірної тканини кератин міцно фіксує не більше 0,15 % Cr_2O_3 маси сухого волосу, а колаген – близько 0,5–0,6 % Cr_2O_3 маси сухого колагену.



Примітка. 1 – шкірна тканина, 2 – волосяний покрив.

Рисунок 1.1 – Поглинання сполук хрому шкірами кроля

Особливістю структури продубленого напівфабрикату порівняно зі структурою голини або шкіри є підвищений сту-

піль розділення колагенових волокон, набутий у підготовчих процесах і зафіксований при дубленні. Наслідком цього є суттєва зміна фізико-механічних властивостей вироблених шкіри та хутра. Таке явище називається формуванням структури дерми. Отже, в результаті дублення шкіряний і хутровий напівфабрикат набувають властивостей, що зумовлюють їх придатність для виготовлення виробів, зокрема взуття, одягу, галантерейних та інших.

Колаген дерми є гідрофільним капілярно-пористим матеріалом з м'якими капілярами. При висушуванні недубленого колагену дерми, який має велику здатність деформуватись, капіляри стискаються під впливом капілярного тиску, а їх стінки легко деформуються. При цьому відбувається зближення структурних елементів, їх склеювання, ущільнення і зсідання об'єму. В структурі недубленого колагену при видаленні вологи виникають значні напруження зсідання (до 36 МПа), які в багато разів перевищують модуль пружності (близько 0,25 МПа).

При дубленні напруження зсідання суттєво знижуються внаслідок підвищення жорсткості структури, скріпленої молекулами дубителя, і опору жорсткого каркасу стискуючій дії капілярних сил. При цьому зменшується залежність фізико-механічних властивостей дубленого колагену від вмісту води, знижується набухання і підвищується гідрофобність. У результаті дублення напівфабрикату зменшується не лише стисливість дерми, але й її зсідання під дією внутрішніх напружень, які виникають при сушінні.

При дубленні фіксується пористість структури, з'являється більша стабільність форми висушеної дерми, зберігається

розділення волокон і пучків. Оскільки активні центри склеювання на їх поверхні блоковані молекулами дубителя, то відбувається формування об'єму. Когезійна взаємодія між активними центрами теж знижується внаслідок виникнення зв'язків не безпосередньо між білковими групами, а через йони чи молекули дубителя і в значно меншій кількості.

Зниження ступеня деформування напівфабрикату внаслідок структурування фібрил колагену дерми супроводжується деяким зменшенням його деформування при розтягуванні. Оскільки шкірна тканина хутра має бути досить м'якою і тягучою, то вичинювання хутрових шкур не потребує такого інтенсивного дублення, як при виробництві шкір.

Для кожного виду напівфабрикату встановлюють оптимальний ступінь продубленості, який забезпечує необхідне формування його об'єму і фізико-механічних властивостей – міцності, еластичності й тягучості напівфабрикату, ефективне використання колагену шкур тварин при структуруванні [4], тобто мінімальну втрату площі при висушуванні.

Ефективність процесу дублення характеризується такими показниками [6]:

- температура зварювання, що проявляється в деформуванні й скороченні смужки структурованого зразка напівфабрикату. Ця температура тим вища, чим більше стійких до нагрівання зв'язків, утворених між дубителем і структурними елементами напівфабрикату;

- формування об'єму дерми, що виражається відношенням об'єму сухого видубленого напівфабрикату до об'єму незоленої голини.

2 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТРУКТУРУЮЧИХ РЕАГЕНТІВ

Структуруюча дія певного хімічного складу визначає ефективність їх використання на стадії дублення в технології виготовлення шкіряних і хутрових матеріалів. З цієї метою використовується широкий асортимент неорганічних та органічних сполук. До неорганічних реагентів належать комплексні сполуки хрому (III), алюмінію (III), цирконію (III), титану (IV), кремнію (IV) та заліза (III). Функціональні властивості цих неорганічних сполук залежать від двох чинників:

- здатності йону металу утворювати комплекси, які містять два і більше центральних йони, а також здатності утворювати стабільні комплекси з аніонами органічних кислот і, аналогічно, з функціональними групами колагену дерми;

- величини рН, за якого відбувається осадження гідроксиду металу. Із зменшенням рН дубильні властивості неорганічних сполук проявляються слабше і цим пояснюється менша дубильна здатність неорганічних сполук порівняно зі сполуками хрому.

Органічні дубильні сполуки за будовою поділяють на прості й складні. До простих органічних дубителів належать головним чином сполуки аліфатичного ряду: альдегіди і деякі види жирів морських тварин з високим вмістом ненасичених жирних кислот; до складних органічних дубителів – похідні ароматичного ряду та деякі гетероланцюжкові полімери: рослинні дубителі (таніди дуба, верби, ялини, модрина, акації, квебрахо та ін.); синтетичні дубильні речовини і синтетичні полімери.

2.1 Сполуки хрому (III)

Комплексні сполуки хрому (III) найчастіше отримують із біхроматів натрію і калію: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а також із монохромату натрію Na_2CrO_4 , які добувають із мінералу – хромистого залізняку (хроміту) $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Крім оксиду заліза (II) до складу залізняку входить алюміній і оксид магнію, причому Cr_2O_3 в мінералі міститься 35–56 %.

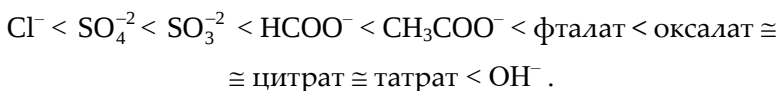
Особливістю структури комплексів сполук хрому (III) є наявність центрального йону Cr^{+3} з розташуванням навколо нього кількох негативно заряджених йонів чи нейтральних молекул або обох одночасно – лігандів, які утворюють внутрішню координаційну сферу з координаційним числом шість. Групи, які нейтралізують заряд комплексного йона, але не входять до його складу, утворюють зовнішню координаційну сферу комплексу.

У дубильних сполуках у внутрішній сфері хромового комплексу поряд з молекулами води і гідроксильними групами можуть перебувати різноманітні кислотні залишки, зокрема $=\text{SO}_4$; $=\text{SO}_3$; HCOO^- ; $=\text{C}_2\text{O}_4$ та ін. Вони входять до складу комплексу як йони, і хром утворює з ними міцні ковалентні зв'язки. Присутність різних йонів і молекул у складі хромових комплексних сполук позначається на їх дубильних властивостях. Дубильні властивості проявляють тільки хромові комплекси у внутрішній сфері яких присутня гідроксильна група. За наявності як лігандів хромового комплексу різних кислотних залишків дубильні властивості сполуки підсилюються.

Найпростішою комплексною сполукою хрому можна вважати кристалогідрат хлорид хрому $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ або

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, у якому всі молекули води розташовані у внутрішній сфері та безпосередньо зв'язані з хромом.

У хромовому комплексі одні ліганди можуть витіснити інші залежно від їх спорідненості до йона хрому та концентрації у розчині. Ліганди за спорідненістю до йону хрому розташовуються у такій послідовності:



Послідовність розташування вказаних йонів відповідає підвищенню їх здатності входити у внутрішню координаційну сферу хромового комплексу і міцності зв'язування з центральним йоном хрому.

За однакової концентрації йонів у розчині у внутрішню координаційну сферу комплексу впроваджуються ті йони, які мають більшу спорідненість до хрому. При збільшенні концентрації окремих йонів вони будуть заміщувати інші йони, навіть з більшою спорідненістю до хрому. Вищі дубильні властивості мають комплекси хрому, в яких присутні кислотні залишки органічних кислот.

Комплексні сполуки хрому (III) можуть бути однорідними і неоднорідними. Однорідними комплексними сполуками є такі, що мають у внутрішній сфері однакові йони чи молекули, а неоднорідними – різноманітні групи. Прикладом однорідної сполуки може бути кристалогідрат, а неоднорідної – сполука хрому $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

До складу внутрішньої координаційної сфери комплексу може увійти декілька негативно заряджених йонів. Максимальне число однозарядних негативних йонів, що можуть

приєднатися до йона хрому (III), дорівнює його координаційному числу, тобто шести. Комплексні сполуки з негативними йонними лігандами, що містяться в комплексному йоні, відносяться до ацидокомплексів. Прикладами ацидокомплексів можуть бути гексахлорхроміат натрію $[\text{CrCl}_6]^{-3} \text{Na}_3^+$, тетра-хлордіаквахроміат натрію $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \text{Na}^+$ та ін.

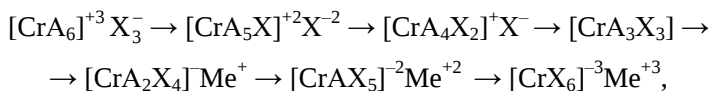
Якщо у внутрішній сфері комплексу всі молекули води заміщені координованими кислотними залишками і гідроксильними групами, то така сфера стає недоступною для карбоксильних груп колагену, і комплексна сполука хрому (III) не має дубильних властивостей. Комплексні сполуки, що мають у внутрішній сфері лише нейтральні молекули, характеризуються підвищеною стійкістю. Через відсутність взаємного відштовхування нейтральні молекули накопичуються в сфері притягання комплексоутворювача в значно більшій кількості, ніж у випадку йонних лігандів. Якщо йон, який міститься у внутрішній сфері, відштовхує одноіменно заряджені йони, то нейтральна молекула вільним кінцем диполя притягує подібні до себе молекули. Тому в комплексах з нейтральними молекулами, на відміну від ацидокомплексів, навколо центрального йона може утворюватися подвійний шар лігандів, як, зокрема, в сполуках $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Просторове розташування молекул води і кислотних залишків у неоднорідному комплексі хрому (III) буває різним: у цис- і транс-положенні. Зокрема, діаквадіоксалатохроміати існують у двох модифікаціях залежно від просторового розташування оксалатних груп: цис- і транс-форма відповідно

фіолетового та рожево-червоного забарвлення.

Координовані в комплексних сферах ліганди впливають один на одного, послаблюючи або зміцнюючи зв'язок з йоном хрому. Особливо сильно цей вплив проявляється при розташуванні лігандів у транс-положенні. В цьому випадку молекули води чи інші групи, які містяться на одній координаті з кислотним залишком, більш рухомі, тому легко заміщуються або витісняються у зовнішню сферу. У дубильних сполуках хрому, що вміщують йони SO_4^{-2} ; SO_3^{-2} ; $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ та ін. аквагрупи H_2O розташовані переважно в транс-положенні до цих йонів і легко заміщуються активними групами колагену. Це пояснюється тим, що енергія взаємної поляризації комплексоутворювача з вказаними кислотними залишками значно більша, ніж енергія взаємної поляризації між комплексоутворювачем і аквагрупою. Внаслідок цього зв'язок між центральним йоном і аквагрупою послаблюється, остання стає більш лабільною і легко може заміщуватися активними групами колагену.

Підвищення концентрації кислотних залишків у розчині комплексної сполуки хрому (III) може призвести до зміни будови внутрішньої сфери і відповідно забарвлення розчину:



де А – H_2O , NH_3 , NH_2 та ін.; X – кислотний залишок; Me – йон металів (Na^+ , K^+ та ін.).

Кислотні залишки мають додатково приєднуватись до центрального йона, тобто проникати у внутрішню координаційну сферу. Отже, залежно від заряду комплексного йона можуть утворюватись хромові комплекси різного хімічного

складу.

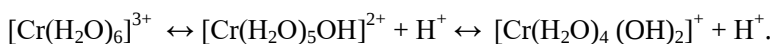
Заряд комплексного йона помітно впливає на дубильні властивості сполук хрому (Ш). Зрозуміло, що кислотні залишки із ступенем окиснення, який дорівнює одиниці, та молекули, що мають одну функціональну групу: NH_3 , H_2O , NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ займають у внутрішній сфері хрому (Ш) одне координаційне місце. Ліганди, що складаються з кількох атомів, можуть займати у внутрішній сфері комплексного йона одне, два і більше координаційних місць. Так, для йонів SO_4^{-2} ; SO_3^{-2} характерним є заповнення одного координаційного місця, а для CO_3^{-2} та $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ – двох місць. Молекули з кількома функціональними групами також можуть приєднуватися, заповнюючи одне чи більше координаційних місць. Зокрема, молекула сечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ займає лише одне координаційне місце, з'єднуючись з йоном хрому за допомогою карбонільної групи.

При приєднанні полівалентних кислотних залишків або молекули типу етилендіаміну до хрому утворюються циклічні структури. Найстійкішими є п'яти- і шестичленні структури; менш стійкими – чотиричленні, а дуже нестійкими – тричленні. Для йонів, що утворюють з хромом циклічні структури, здатність заміщувати один одного залежить від стабільності такої структури. Так, аніони, що утворюють з хромом п'ятичленні циклічні структури, можуть заміщувати аніони, які утворюють чотири-, шести- і семичленні структури.

Для хромових комплексів характерна координаційна ізометрія, що характеризується вмістом в їх складі декількох комплексних йонів, як наприклад у гексаамінокобальтогекса-

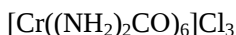
ціанохромату $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$. Це може відбуватися при сполученні комплексів хрому з комплексними сполуками алюмінію, цирконію та ін. з утворенням поліядерних комплексних дубителів: хромалюмінієвого, хромцирконієвого, хромалюмо-цирконієвого тощо.

Перетворення сполук хрому (III) в розчині залежить від температури і тривалості взаємодії, складу комплексних сполук та способу приготування їх розчинів. У водному розчині сполуки хрому сильно гідролізуються, утворюючи гідроксо-сполуки, тобто основні солі. Зокрема, гідроліз гексааквахромхлориду $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ проходить у дві стадії:

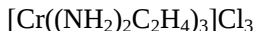


Гідроліз в основному протікає відповідно до першої стадії, друга стадія реакції проходить незначною мірою. Теоретично можливий третій продукт гідролізу, що утворюється лише при додаванні лугів, що нейтралізують утворювану при гідролізі кислоту. При цьому рівновага зміщується в напрямку отримання основних сполук хрому (III). Додавання у розчин кислот гальмує гідроліз і утворені продукти перетворюються у вихідні.

Гідроліз безводних сполук хрому можна уявити як процес приєднання до розчиненої солі молекул води у координаційній сфері центрального йона. Тобто у водних розчинах деякі неелектроліти внаслідок виходу координованих молекул або аніонів із сфери центрального йона замінені молекулами води. Отримані таким чином сполуки можуть гідролізуватися. Проте, не всі безводні сполуки хрому гідролізуються у водних розчинах. Так, сполуки гексасечовинохромхлориду



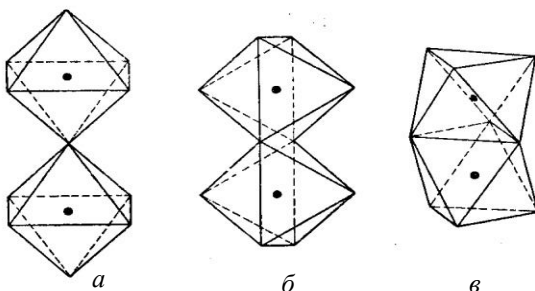
і триетилендіамінохромхлориду



не гідролізуються, оскільки їх водні розчини є нейтральними. Такі сполуки хрому у водних розчинах дуже стійкі, тому їх ліганди не заміщуються молекулами води.

Перебуваючи у розчині протягом тривалого часу основні солі хрому можуть утворювати поліядерні сполуки, у яких два і більше атомів хрому зв'язані один з одним хімічними зв'язками – місточками у виді різних груп: OH , NH_2 ; NO_2 , SO_4 , HCOO , CH_3COO та ін. Групи, що утворюють місточок, перебувають у внутрішній координаційній сфері одночасно двох йонів хрому, з'єднуючи їх в один.

Два комплексних йони хрому можуть зв'язуватися одним, двома чи трьома місточками [40]. Це пов'язано з їх конфігурацією в просторі у виді правильних октаєдрів. Стикання октаєдрів вершинами (рисунок 2.1а) призводить до з'єднання комплексних йонів одним місточком. Якщо октаєдри стикаються ребрами (рисунок 2.1б), то з'єднання має два

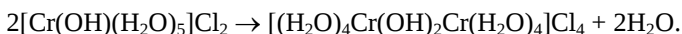


Примітка. Місточки між октаєдрами йонів хрому: *а* – один, *б* – два, *в* – три.

Рисунок 2.1 – Модель взаємодії двох комплексних йонів з утворенням місточків

місточки, якщо бічними гранями (рисунок 2.1в) – три місточки.

Наявність поліядерних сполук, як правило, властиве хромовим комплексам. У водному розчині основних сполук хрому відбуваються процеси, які можна розглядати як особливий вид конденсації та полімеризації, що супроводжується утворенням поліядерних сполук. Збільшення розмірів хромових комплексів пов'язане з видаленням молекул води із комплексного йона і входженням гідроксильних груп у внутрішню координаційну сферу двох центральних атомів:



Це перетворення хромових комплексів є процесом оліфікації, утворені сполуки – олсполуками, а розташовані в них гідроксильні групи – олгрупами.

При оліфікації видалена із внутрішньої сфери комплексу молекула води не замінюється кислотним залишком, а звільнене координаційне місце заповнюється гідроксильною групою, котра, перетворюючись в олгрупу, змінює свою функцію. Гідроксогрупа є координаційно ненасиченою по відношенню до кисню і цим пояснюється властива їй здатність до приєднання йона водню. Навпаки, олгрупа є координаційно насиченою щодо кисню; два координаційних місця зайняті центральними йонами, а третє – йоном водню, тому олсполуки є стійкими до дії кислот.

Основні солі, що мають дві чи більше гідроксогруп, утворюють олсполуки з кількома атомами хрому, що є дуже важливим, оскільки чим крупніша молекула, тим швидше вона фіксується активними групами колагену і тим швидше відбувається процес дублення. Однак надмірно крупні дубиль-

ні частинки повільно дифундують у дерму і тривалість дублення збільшується.

При старінні розчинів олсполук чи їх нагріванні гідроксильні групи відокремлюють йони водню і центральні атоми з'єднуються кисневим місточком, утворюючи оксосполуки, що характеризуються високою стійкістю до дії кислот. Окрім утворення ол- та оксосполук у розчинах основних сполук хрому може відбуватись полімеризація, що також призводить до збільшення розмірів дубильних частинок.

Зміна будови і властивостей дубильних сполук хрому є результатом складних явищ, які залежать від багатьох чинників: концентрації розчину, тривалості зберігання, температури, способу готування, присутності нейтральних солей та ін. Склад комплексних сполук хрому в розчинах може змінюватися внаслідок проникнення різних кислотних залишків у внутрішню координаційну сферу комплексу. Здатність кислотних радикалів координуватись у внутрішній сфері хрому і витіснити один одного обернено пропорційна константі дисоціації кислот. Зокрема, сульфогрупа при нагріванні розчину комплексної солі хрому заміщується залишками слабодисоційованих кислот – фталатом, оксалатом, форміатом, ацетатом. Внаслідок цього змінюється склад, а при великих концентраціях аніонів і заряд комплексного йона. Крім цього, деякі солі органічних кислот впливають на зміну розміру комплексних йонів хрому. Сполуки двоосновних кислот, карбоксильні групи яких розділені двома і більше групами CH_2 , значно збільшують молекули дубильних сполук хрому.

Введенні в розчин основного хромсульфату солей одноосновних або двоосновних кислот в кількості відповідно 2 чи 0,5

моль на 1 моль хрому підвищує зв'язування хромового дубителя. Проте, високі концентрації органічних лігандів приводять до погіршення зв'язування хромових сполук з колагеном дерми. Це пояснюється тим, що в першому випадку у внутрішній координаційній сфері комплексу утворюється оптимальна кількість лабільних молекул і радикалів, які легко витісняються функціональними групами колагену дерми. У другому випадку при високій концентрації органічних кислотних залишків останні збільшують спорідненість до сполук хрому і так міцно зв'язуються з комплексоутворювачем, що їх не можуть витіснити функціональні групи колагену дерми.

Отже, розчинам сполук хрому (III) характерні наступні перетворення:

а) утворення комплексних сполук хрому з наступним їх гідролізом до основних сполук, виділення вільної кислоти і зміна заряду комплексу;

б) оліфікація – збільшення молекулярної маси і величини заряду комплексу без зміни його знака та підвищення кислотності розчину;

в) утворення оксосполук – зменшення величини заряду комплексу та підвищення кислотності розчину;

г) полімеризація, що приводить до збільшення молекулярної маси і зниження ступеня дисперсності комплексів;

д) входження кислотних залишків у внутрішню координаційну сферу комплексу та їх заміна іншим залежно від температури, концентрації розчину та природи кислотного залишку.

Характеристика технологічних розчинів сполук хрому (III)

включає низку показників, таких як основність, ступінь оліфікації, число помутніння та інші [17]. Оскільки, до складу комплексного йона сполук хрому (III), входить гідроксильна група, то її розташування в цій сполуці багато в чому визначає їх дубильні властивості.

Однією з найважливіших характеристик дубильних сполук хрому є *основність*, яка визначається кількістю гідроксильних груп у внутрішній координаційній сфері хромового комплексу. При цьому розрізняють ступінь основності хромових комплексів і число основності їх розчинів.

Ступінь основності B_c можна визначити як відношення числа зв'язаних з хромом гідроксильних груп n до ступеня окиснення йону хрому z :

$$B_c = \frac{n}{z} 100.$$

Так, у сполуці основного сульфату хрому $CrOH\text{SO}_4$ із трьох можливих OH -груп з хромом зв'язана лише одна, тому ступінь основності комплексу дорівнює $1/3 \cdot 100 = 33,3 \%$. Відповідно основний сульфат хрому $Cr_2(OH)_4\text{SO}_4$ має ступінь основності $66,7 \%$. Ступінь основності також можна визначити як різницю між загальним ступенем окиснення хрому і кількістю зв'язаної з хромом кислоти A :

$$B_c = (z - A) \cdot 100 - \frac{A}{z} 100.$$

У цьому випадку враховується лише йонно зв'язана кислота, що утворюється від координованих кислотних лігандів внаслідок руйнування комплексу. Отже, ступінь основності виражає дійсну основність хромових комплексів.

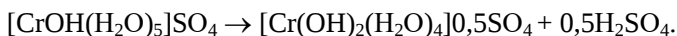
Число основності B_c враховує кислоту як зв'язану з

34

хромом, так і незв'язану A_n , яка завжди присутня в розчинах хромових дубителів:

$$B_q = 100 - \frac{A + A_n}{z} 100.$$

У випадку, коли хромовий дубитель містить ол- і оксосополи, кількість незв'язаної кислоти може бути значно більшою, ніж це визначається рівнянням гідролізу:



Якщо у розчині не присутня незв'язана кислота, то число основності буде дорівнювати ступеню основності. З підвищенням основності розчинів хрому різниця між числом і ступенем основності сполук хрому зменшується, зокрема:

$B_c, \%$	22	24	31,4	40,1
$B_q, \%$	0	16	28,2	37,9

Однак у розчинах, які зберігалися тривалий час, може утворюватись велика кількість оксосполук і тому їх ступінь і число основності будуть суттєво відрізнятись.

У технологічних розчинах сполук хрому різниця між ступенем і числом основності незначна. Тому на практиці визначають число основності дубильних розчинів, за яким закріпився термін «основність».

Залежно від основності хромових дубителів змінюється їх формула, а отже, і молекулярна маса. Це ускладнює виконання технологічних розрахунків і визначення концентрації дубителя в розчині. Тому концентрацію дубильних сполук хрому та інших мінеральних дубителів завжди наводять у перерахунку на сполуку зі стабільною молекулярною масою – оксид

відповідного металу.

Ступінь оліфікації L визначається як відношення кількості олгруп n_L до загальної кількості комплексно зв'язаних гідроксильних груп n :

$$L = \frac{n_L}{n} 100.$$

Ступінь оліфікації характеризує дубильні властивості хромових сполук, оскільки розмір частинок дубителя внаслідок оліфікації збільшується. Разом з цим зростає основність дубильного розчину, його дифузія в голину при дубленні уповільнюється, а зв'язування дубителя з колагеном дерми прискорюється.

Визначення ступеня оліфікації засноване на тому, що олгрупи реагують з мінеральними кислотами значно повільніше, ніж гідроксильні групи. Тому для визначення загального вмісту ОН-груп розчин сполук хрому після додавання соляної кислоти кип'ятять, а для визначення неоліфікованих груп підкислений розчин титрують лугом без попереднього кип'ятіння. За різницею між результатами титрування в першому і другому випадках визначають число олгруп і ступінь оліфікації.

Число помутніння є побічною характеристикою ступеня основності й агрегативної стійкості основної сполуки хрому. Воно визначається кількістю мілілітрів 0,1 н розчину гідроксиду натрію, яка викликає помутніння розчину хромової сполуки з концентрацією Cr_2O_3 1 г/л. Число помутніння залежить від основності дубильних сполук та від властивостей відновника, який використовується для приготування хромового дубителя. В різних розчинах однакової основності число

помутніння може суттєво відрізнитись. Тому вважають, що цей показник також залежить від агрегативної стійкості хромових комплексів, яка, в свою чергу, залежить від його природи і знака заряду. Агрегатна стійкість хромової сполуки збільшується зі зменшенням числа помутніння. Чим менше число помутніння, тим більше число основності та ступінь оліфікації хромових комплексів, а також вищі дубильні властивості основних сполук хрому.

Знак заряду комплексного йона, а відповідно, і природа комплексної сполуки впливає на характер взаємодії з колагеном і надає шкіряному і хутровому напівфабрикату різних властивостей. Тому дуже важливо при дубленні знати заряд комплексних йонів дубителя.

Для дублення використовують сполуки хрому (III), що вміщують суміш катіонних, аніонних та нейтральних комплексів. При дубленні катіонними сполуками температура зварювання напівфабрикату вища, ніж при дубленні аніонними. Це пояснюється тим, що аніонні сполуки утворюють з колагеном суттєво меншу кількість хімічних зв'язків, ніж катіонні, навіть при високому вмісті сполук хрому в дермі.

При дубленні катіонні комплекси взаємодіють з карбоксильними групами колагену дерми, аніонні можуть взаємодіяти з групами основного характеру. Внаслідок цього при дубленні катіонними комплексами ізоелектрична точка колагену зміщується – з рН 5,0 до рН 6,0. Аніонні комплексами можуть взаємодіяти з колагеном дерми тільки на початковій стадії дублення. При цьому його ізоелектрична точка зміщується в протилежному напрямі.

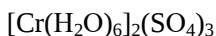
Для визначення заряду комплексів використовують

катионіти і аніоніти. Катионіти в складі молекул мають активні кислотні групи: SO_3H , COOH та фенольні, проявляють властивості кислот і здатні до обміну катіонів; аніоніти вміщують групи основного типу: NH_2 , NH мають властивості лугів і здатність до обміну аніонів.

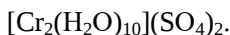
Розчин, що містить різні за природою комплекси хрому, пропускають спочатку через катіоніт, де відфільтровуються катіонні комплекси, а у фільтрат переходять аніонні та нейтральні. Потім розчин фільтрують через аніоніт, який затримує лише аніонні комплекси. За різницею між вмістом хрому в обох фільтратах визначають вміст аніонних, катіонних та нейтральних комплексних йонів хрому.

Сполуки хрому, що використовуються для дублення напівфабрикату, належать до поліядерних конденсованих комплексів. Сполуки хрому (III) мають дубильні властивості лише при достатньому розмірі хромового комплексу. При цьому комплексний йон повинен містити не менше двох йонів хрому. Розміри дубильних хромових сполук знаходяться у межах напівколоїдних частинок і залежать від природи лігандів, основності та ступеня оліфікації комплексів.

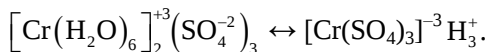
В технологіях виробництва шкіри та хутра найчастіше для дублення напівфабрикату використовують розчини основного сульфату хрому (III). Для цього придатні всі різноманітні за будовою і складом сполуки хрому, які вміщують сульфогрупу, зокрема: гексааквахромсульфат



чи сульфатодекааквадихромсульфат

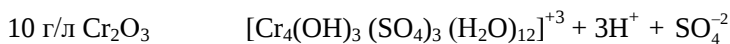


До сульфатів хрому (III) належать натрієвий та калієвий галуни, які являють собою додекааквахромсульфати калію та натрію: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+3} 2\text{SO}_4^{-2} \text{K}^+$ та $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+3} 2\text{SO}_4^{-2} \text{Na}^+$. Характерними для сульфатів хрому є утворення різних за складом аніонних комплексів: $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- \text{H}^+$; $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]^{-3} \text{H}_3^+$. Аніонні комплекси різного складу утворюються при нагріванні концентрованих розчинів сульфатів хрому з сірчаною кислотою. Насичені члени сульфатів хрому в цьому випадку перебувають у рівноважному стані:



Отже, у розчині сульфатів перебувають катіонні, аніонні, а також нейтральні $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6]^0$ комплекси. При розведенні концентрованих розчинів сульфатів хрому або при зберіганні їх за низької температури рівновага зміщується вліво, тобто аніонні комплекси перетворюються в катіонні. Розчини хромсульфатів швидко оліфікуються, тому вони мають високі дубильні властивості.

Залежно від концентрації сульфатів хрому число комплексно зв'язаних сульфогруп у сполуці змінюється. Зокрема, при наведених концентраціях основного сульфату хрому в розчині його комплекси мають таку будову:



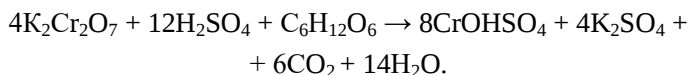
Склад основних сульфатів хрому залежить від багатьох чинників: концентрації хрому, рН розчину, способів отримання, терміну зберігання. На склад сульфатів хрому впливає також додавання до їх розчинів нейтральних солей. Так,

хлорид натрію підвищує їх кислотність. Це пояснюється сильною гідратацією йонів натрію і хрому, яка зумовлює збільшення концентрації йонів водню. Сульфат натрію знижує кислотність, а також сприяє збільшенню числа сульфогруп, що входять у внутрішню координаційну сферу комплексу.

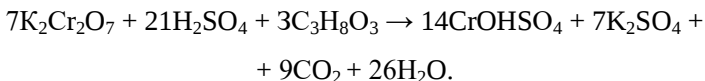
В основні сульфатні розчини хрому входить більше сульфогруп, ніж у розчини звичайного сульфату хрому. Чим вище ступінь основності, тим швидше сульфогрупи входять в хромовий комплекс. З підвищенням концентрації сульфатів хрому також збільшується число сульфогруп у внутрішній координаційній сфері комплексів. Додавання до основних сульфатів хрому солей органічних кислот відповідних концентрацій викликає зміну складу комплексів навіть до перетворення катіонних комплексних йонів у аніонні.

Для приготування дубильного розчину зі сполук хрому використовують нейтральні сполуки хрому (VI) – біхромати натрію або калію (хромпіки), монохромати натрію або калію, хромокалієвий і хромнатрієвий галуни, а також хромвмісні відходи хімічних виробництв. Відновлення хрому (VI) до хрому (III) відбувається в присутності сірчаної кислоти за допомогою органічних або неорганічних відновників (глюкоза, меляса, патока, гліцерин, сульфїтцелюлозний екстракт, сірчистий газ, сульфїти, гїдросульфїти, нїтрати). Також можна використовувати такі вторинні ресурси виробництва, як хромова стружка, деревна тирса, бавовняні пачїски та їн.

Для приготування дубильного розчину хрому з використанням відновника глюкози протїкає реакція:

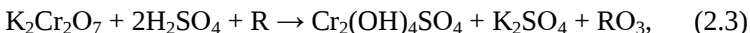
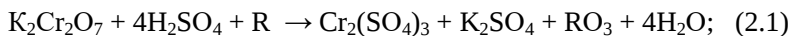


При застосуванні гліцерину рівняння реакції має вид:



З рівнянь видно, що для відновлення біхромату калію необхідно 15,3 % глюкози чи 13,2 % гліцерину маси хромпіку. За цієї реакції внаслідок неповного окиснення глюкози чи гліцерину утворюється низка речовин, що змушує для відновлення хрому використовувати органічні сполуки у 1,3–1,4 рази більше. Для приготування хромового дубителя відновника беруть 25 % маси хромпіку.

Відновлення хрому (VI) до хрому (III) відбувається в кислому середовищі, причому кислота витрачається на утворення основного сульфату хрому та сульфату калію. Кількість 100 % сірчаної кислоти, необхідної для отримання з хромпіку сульфату хрому заданої основності, визначається за формулами, котрі виводяться із стехіометричних рівнянь:



де R – відновник.

Як видно з рівнянь (2.1)–(2.3), основність сульфату хрому залежить від кількості сірчаної кислоти, витраченої на його приготування. Якщо реакція проходить за першим рівнянням, то отримується сульфат хрому з основністю, яка дорівнює нулю; за другим рівнянням – основність сполуки дорівнює 33,3, за третім – 66,7 %.

Слід відзначити, що для підвищення основності сульфату хрому з 0 до 33,3 % при отриманні його з біхромату калію необ-

хідно зменшити витрати кислоти на $133,3 - 100 = 33,3$ мас. ч. Аналогічно, при зростанні основності з 0 до 66,67 % кислоти зменшується на 66,67 мас. ч., де числа 33,3 та 66,67 відповідають основності хромових сполук рівнянь (2.2) і (2.3). Тому кількість сірчаної кислоти S для отримання основного сульфату хрому основністю B із 100 кг біхромату калію буде: $S = 133,3 - B$.

При використанні біхромату натрію $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з молекулярною масою 298 виграти сірчаної кислоти розраховуються за формулою $S = 131,5 - B$.

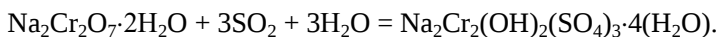
У випадку використання монохромату натрію для приготування хромового дубителя необхідно також враховувати кількість сірчаної кислоти для переведення монохромату в біхромат і нейтралізації надлишкового лугу. При використанні монохромату натрію витрати 100 % сірчаної кислоти маси монохромату, визначається за формулою:

$$S = 0,645a + 1,225b + (258 - 1,9B) \frac{a}{100},$$

де a – вміст Cr_2O_3 в монохроматі, %;

b – лужність монохромату в перерахунку на NaOH (для технічного монохромату $b = 5$ %).

Приготування дубильного розчину з біхромату шляхом відновлення сірчистим газом проходить за схемою



При відновленні утворюється основна сполука хрому з основністю 33,3 %. Розчин хромового дубителя не вміщує побічних продуктів окиснення, крім утвореного хромсульфату натрію. При додаванні в нагрітий до 70 °С розчин хромового дубителя біхромату натрію утворюються аніонні та катіонні комплекси. По закінченні відновлення хрому (VI) розчин нагрі-

42

вають до кипіння для видалення надлишку сірчистого газу.

Приготування дубильного розчину з монохромату шляхом відновлення вуглеводами починається з розчинення монохромату при витраті 150 % води. До отриманого розчину додають необхідну кількість сірчаної кислоти, а потім проводять відновлення аналогічно як і при використанні біхроматів. Дубильні розчини, отримані таким чином, порівняно з приготовленими з біхроматів, відрізняються більшим вмістом сульфатних груп, котрі впливають на склад хромових комплексів.

Хромові дубителі, приготовлені з використанням різних відновників, за ступенем впливу на властивості шкіри і дубильною здатністю розташовуються таким чином:

відновлені глюкозою > патокою > гліцерином >
сірчистим газом і тіосульфатом натрію > сосною тирсою >
сульфітцелюлозним екстрактом.

Приготування хромового дубителя із хромового галуни полягає у його розчиненні та доведенні до необхідної основності.

Враховуючи тривалу розчинність галунів, їх потрібно розчиняти при безперервному перемішуванні. Підлужування виконують карбонатом натрію, котрий повільно додають у розчиненому стані невеликими порціями для запобігання утворенню гідроксиду хрому.

Хромвмісні відходи хімічного виробництва також містять певну кількість кислоти і органічних речовин. Тому їх ефективно використовують для відновлення хромпіку. При цьому до відходів за підвищеної температури додають хромпик в кількості, яка залежить від вмісту в них органічних речовин та

кислоти, і проводять відновлення хрому.

Сульфідні комплекси хрому утворюються при дії сульфіту натрію на розчини хромових солей. При цьому утворені стійкі комплексні сполуки хрому поряд із сульфогрупою вміщують у внутрішній координаційній сфері сульфітогрупу. Підвищення вмісту в розчині сульфіту натрію сприяє зростанню кількості нейоногенно зв'язаних сульфітогруп і таким чином вмісту в розчині аніонних комплексних йонів хрому.

При зберіганні таких розчинів сульфітохромкомплекси значно змінюються – зникають сульфогрупи. Дубильна здатність сульфідних комплексів хрому із збільшенням кількості сульфіту зростає і досягає максимуму при додаванні 1,5 моль сульфіту на один атом хрому.

Комплексні сполуки хрому з аніонами органічних кислот у внутрішній координаційній сфері мають вищу структуруючу здатність, порівняно з хромовими комплексами, що містять неорганічні кислотні залишки. Органічні карбонові кислоти утворюють з солями хрому стабільні поліядерні комплексні сполуки з аніонами цих кислот у внутрішній сфері комплексу. Органічні йони мають більшу здатність до комплексоутворення, ніж сульфатіони, тому витісняють їх з комплексу. Хромові комплекси з аніонами органічних кислот можуть бути отримані шляхом додавання солей органічних кислот до розчинів основних сполук хрому. Солі органічних кислот та їх аніони є маскувальними. *Маскування проявляється* в нечутливості сполуки хрому до додавання гідроксиду і карбонату натрію та аміаку. Кількість маскувальної речовини виражається в молях на 1 моль хрому. *Ступінь маскування* проявляється у відношен-

ні кількості маскувальної речовини до вмісту хрому в розчині.

У присутності солей органічних кислот у внутрішній координаційній сфері комплексу утворюється велика кількість лабільних груп, які легко витісняються функціональними групами колагену. Це сприяє підвищенню зв'язування хромових комплексів з білком при дубленні. На дубильні властивості розчинів хрому з маскувальними добавками впливає природа і кількість органічних кислот. Підвищені фізико-хімічні властивості мають шкіри після дублення хромовими комплексами із залишками двоосновних органічних кислот у порівнянні з одноосновними. Оптимальні витрати двоосновних кислот для маскування хромових комплексів складають 0,5 моль, а одноосновних – 2 моля на 1 моль хрому. Додавання солей більше цієї кількості знижує зв'язування комплексних сполук хрому з колагеном дерми.

Вищі дубильні властивості мають хромові комплекси, до складу яких входять залишки двоосновних щавлевої та фталевої кислот або одноосновної мурашиної кислоти. Доцільно також використовувати форміат і оксалат натрію. В їх присутності дубильні сполуки хрому здатні швидко проникати у дерму та взаємодіяти з активними групами колагену.

При отриманні хромового дубителя шляхом відновлення хрому органічними відновниками, зокрема цукрами, через неповне окиснення останніх утворюються органічні кислоти. Органічні кислоти проникають у внутрішню координаційну сферу хромового комплексу і маскують його. Тому в таких розчинах містяться різноманітні за своїм складом комплексні йони хрому.

Хлориди хрому (III) є типовими представниками комп-

лексних сполук, у внутрішній координаційній сфері яких не містяться міцно зв'язані ацидогрупи, оскільки координаційна активність йонів хлору в хромових комплексах незначна. Хлоридам хрому характерна мінливість, що виявляється навіть при загальному вмісті кислотних залишків, який дорівнює числу еквівалентів хрому [17]. Для приготування основних сполук хрому, хлориди хрому підلужують гідроксидом натрію. При цьому спочатку утворюються гідроксосполуки і лише потім, олсполуки. При перетворенні олсполук в оксосполуки виділяється соляна кислота.

У результаті підлужування отримуються головним чином основні хлориди хрому катіонного характеру. Нейтральні комплекси інтенсивно утворюються лише при підвищенні основності за 50 %. При додаванні до концентрованих основних хлоридів хрому хлориду натрію катіонні комплекси перетворюються у електронейтральні. Введення сульфату натрію у розчин основного хлориду хрому надає йому властивостей сульфату хрому, оскільки хлоридйони заміщуються у внутрішній координаційній сфері сульфатйонами.

Карбонатні комплекси хрому є більш схильними до комплексоутворення, ніж сульфатні. До цього часу вони не виділені в ізольованому виді, хоча їх утворення в хромових розчинах при підлужуванні карбонатом натрію доведене.

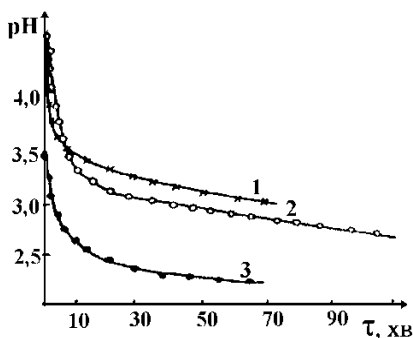
При підвищенні основності хлоридів та сульфатів хрому карбонатом натрію частина його використовується на підвищення основності, тобто на введення в комплекси гідроксильних груп, а частина – на введення в них карбонатних груп. При нагріванні та старінні утворені комплекси руйнуються з утворенням гідроксохромових комплексів. При цьому основність

дубильного розчину підвищується, а рН знижується.

Таким чином, основні сульфати хрому, порівняно з хлоридами, здатні утворювати аніонні комплексні йони, швидше оліфікуються, характеризуються підвищеною агрегативною стійкістю і мають вищі дубильні властивості.

Підприємства хімічної промисловості виготовляють сухий хромовий дубитель у виді порошку або гранул зеленого кольору. Він являє собою основний сульфат хрому (ОСХ) ТУ 2141-033-541386-2003, який буває двох сортів: вищого і першого з вмістом Cr_2O_3 відповідно 27 і 25 %. Дубитель вищого сорту має основність 36–42 %; I сорту – три групи основності, %: низька 20–26, середня 27–35, висока 36–42. Хромовий дубитель дозується у барабан чи баркас у сухому стані.

При розчиненні ОСХ за температури 20 °С і мінімальній його концентрації у перші 5 хв спостерігається суттєве зниження рН з 6 до 3,5 [1, 9] (рисунок 2.2), а в наступні 60 хв

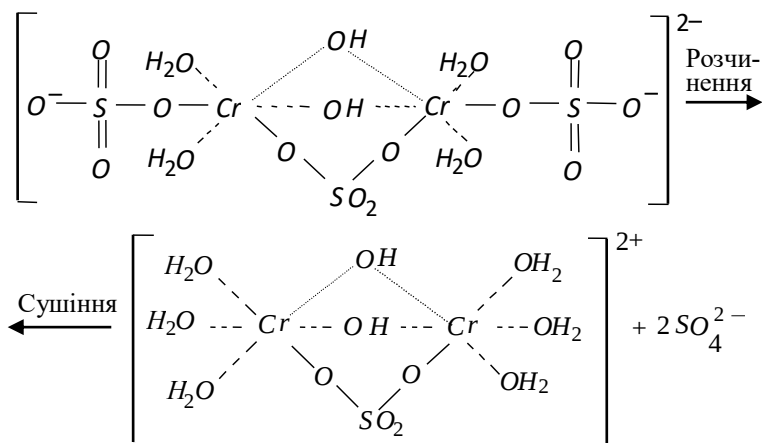


Примітка. Концентрація ОСХ, г/л: 1 – 2, 3 – 10; температура, °С: 1, 2 – 20, 3 – 37.

Рисунок 2.2 – Кінетика зміни рН при розчиненні основного сульфату хрому

тільки на 0,9. Цей ефект з підвищенням концентрації ОСХ в перші хвилини практично не відрізняється, а надалі дещо зменшується, що відповідає стану насиченого розчину.

Кінетика зміни рН розчинів комплексних сполук хрому (III) зумовлена зміною складу і структури ОСХ при його синтезі та мобільністю сульфат-аніонів при випаровуванні води. При виділенні ОСХ з водних розчинів відбувається взаємодія сульфатаніонів [44, 48] з сульфатодігідроксобрі-триаквахроманіонами за схемою:



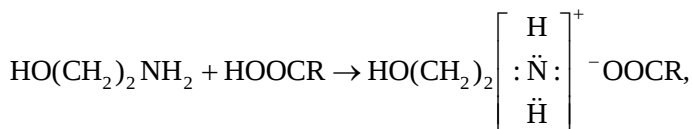
В таких металокомплексах, враховуючи величину валентного кута –S–O–S–, який є більшим за 100°, сульфогрупа з'єднує координаційними зв'язками два сусідніх атоми хрому через О-донорні місточки. При цьому електронна густина атомів кисню рівномірно розподіляється між двома атомами хрому.

При розчиненні ОСХ, внаслідок високої гідрофільності сульфат-аніонів, відбувається відділення гідратованих аніонів SO_4^{2-} від атомів хрому, перехід протонів у водний розчин, а

комплексів хрому – в катіонну форму. З підвищенням температури водних розчинів цей процес прискорюється і поглиблюється з виділенням обох сульфогруп. Поряд з цим спостерігається значне зниження рН при підвищенні температури, що свідчить про зростання концентрації протонів внаслідок гідролізу.

2.1.1 Хромгідроксокомплексні аміни

Для отримання структуруючих реагентів на основі сполук хрому (III) і амінів синтезовано органічні солі з моноетанол-аміну ТУ 6-09-2447-86 і аліфатичних чи нафтових кислот:

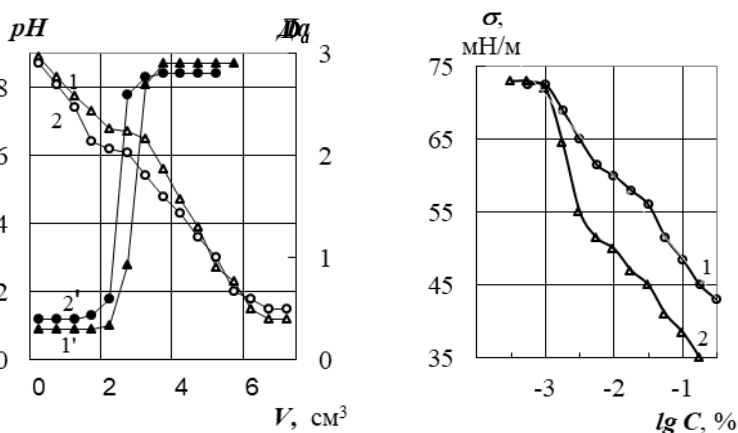


де R – радикал аліфатичних кислот фракції C₇₋₉ (АК) чи нафтових кислот (НК) газово-газойлевої фракції з вмістом 25–30 % поліциклічних кислот і середньою молекулярною масою 244.

В зв'язку з тим, що структуруюча дія реагентів суттєво залежить від рН середовища проведено дослідження впливу цього чинника на колоїдно-хімічні властивості системи хром (III)-алкілкарбоксиетаноламіни (АКЕА) [3, 16, 18] (рисунок 2.3). На рисунку наведені результати потенціометричного титрування водних розчинів 0,05 н концентрації АКЕА 0,2 н розчином НСІ з визначенням оптичної густини. Із рисунка видно, що для органічних солей АКЕА АН і НК характерні добре виражені перегини, відповідно в інтервалах рН 6,1–6,3 і 6,5–6,7. При цьому у випадку АКЕА НК спостерігається зміщення рН в

напрямку вищих величин порівняно з АКЕА АК. Поряд з цим у тих самих межах рН відбувається інтенсивне підвищення оптичної густини D_a досліджуваних розчинів при довжині хвилі $\lambda = 340$ нм. Водночас, як і у попередньому випадку, для АКЕА НК оптична густина розчину зростає при додаванні більшої кількості НСІ. Це зумовлено адсорбцією йонів водню і відповідним зниженням негативного заряду міцел АКЕА з подальшим їх агрегуванням. В подальшому за рН 2,0 і 1,5 виділяються аліфатичні й нафтонові кислоти у виді окремих фаз.

Дещо менше агрегування молекул АКЕА НК зі зниженням рН свідчить про вищу поверхневу активність цього реагенту порівняно з АКЕА АК. Відмінності цих солей за поверхневою активністю виявляються з концентрації $0,01$ г/дм³ (рисунок 2.4) [18] і зберігаються до дослідженої концентрації $0,7$ г/дм³. Отже, комплексні дослідження алкілкарбоксиетаноламінів свідчать про



Примітка. Криві 1, 1' і 2, 2' відповідно АКЕА НК і АКЕА АК.

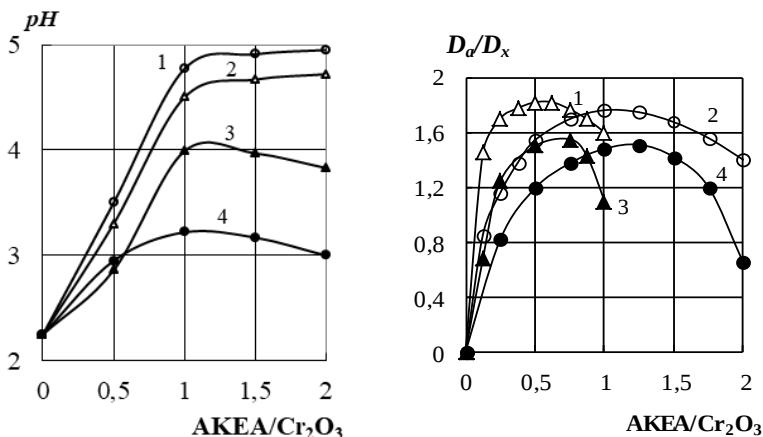
↑ Рисунок 2.3 – Залежності рН середовища і оптичної густини розчинів алкілкарбоксиетаноламінів від витрат НСІ

Примітка. Крива 1 – АКЕА АК, 2 – АКЕА НК.

Рисунок 2.4 – Ізотерми поверхневого натягу розчинів АКЕА ↑

їх агрегативну і кінетичну стійкість до рН 2,0. При цьому підвищену реакційну здатність проявляє органічна сіль нафтових кислот.

Взаємодія між сульфатом хрому (III) і АКЕА підтверджується зниженням рН розчинів протягом 24 год (рисунок 2.5) [18], що підсилюється зі збільшенням їх мольного співвідношення відповідно до 0,5 та 1,0 для НК і АК. При додаванні більшої кількості АКЕА інтенсивність взаємодії сполук хрому з органічною сіллю зростає.



Примітка. Криві АКЕА: 1, 4 – АК; 2, 3 – НК за тривалості контакту, год: 1, 2 – 0,5 год; 3, 4 – 24 год.

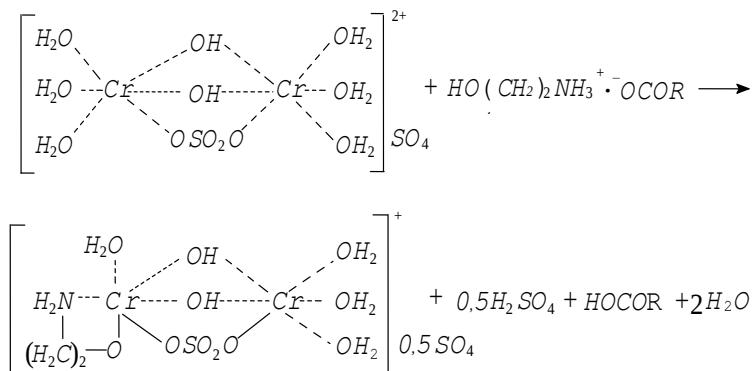
↑ Рисунок 2.5 – Залежності рН розчинів сульфату хрому з АКЕА від мольного їх співвідношення

Примітка. Оптична густина D_a і D_x відповідно розчинів АКЕА/СХ і ОСХ; криві 1, 2 – сульфат хрому; 3, 4 – ОСХ; 1, 3 – АКЕА НК; 2, 4 – АКЕА АК.

Рисунок 2.6 – Залежності оптичної густини розчинів сульфату хрому і ОСХ з АКЕА від їх мольного співвідношення ↑

Ефективність взаємодії сульфату хрому (III) з АКЕА добре спостерігається із екстремальної зміни відносної оптичної густини розчинів АКЕА / СХ і ОСХ при довжині хвилі $\lambda = 400$ нм (рисунок 2.6) [16]. При цьому оптимум оптичної густини розчинів АКЕА / Cr_2O_3 досягається при вдвічі меншій концентрації органічної солі НК порівняно з АК за мольного співвідношення 0,5 / 1,0.

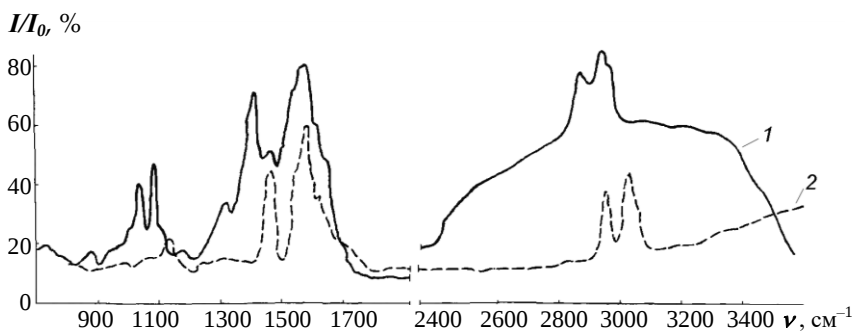
Разом з тим можлива асоціація сполук хрому (III) з АКЕА і відповідно недостатньо ефективна взаємодія [16]. У таких комплексних утвореннях залишається потенційна реакційна здатність. При цьому відбувається зміщення екстремальних значень відносних оптичних густин АКЕА / ОСХ. При цьому оптимуми відповідають мольним співвідношенням 0,6 / 1,0 і 1,2 / 1,0 відповідно для АКЕА НК і АК. Це свідчить про ефективнішу участь у взаємодії радикалів нафтоених циклів порівняно з аліфатичними радикалами. При цьому можливе утворення циклічних структур за участю одного з атомів хрому:



Отже сполуки хрому (III) активно взаємодіють з алкілкарбоксиетанами з утворенням циклічних структур різної міцності за участю атомів кисню і азоту катіону моноетаноламіну,

що мають високу електронегативність до атома хрому (III).

Для підтвердження взаємодії АКЕА з ОСХ проведено також ІЧ-спектроскопічне дослідження продукту їх реакції за мольного співвідношення 2 / 1 в розрахунку на Cr_2O_3 на спектрофотометрі UR-20 (рисунок 2.7). Предметом дослідження був нерозчинний у гарячій воді, слабких лугах і розчинах сильних кислот синьо-фіолетовий осад. Отриманий осад промивався дистильованою водою за температури 38–42 °С, вакуумували дві години при цій же температурі та залишковому тиску 100 Па.



Примітка. Криві 1, 2 – відповідно АКЕА НК і продукт його взаємодії з ОСХ.

Рисунок 2.7 – ІЧ-спектри поглинання

Слід відзначити ідентичність ІЧ-спектрів АКЕА АК і НК. Різниця між ними спостерігається в наявності смуг поглинання (с.п.) при ν 1450 і 1580 cm^{-1} , що відповідають деформаційним ножицним коливанням п'яти- і шестичленних циклів у радикалах НК. Аналіз ІЧ-спектрів продукту взаємодії ОСХ з АКЕА свідчить про наявність кількох інтенсивних с.п., характерних для амінів. Зокрема, спостерігається широка амонійна с.п. симетричних і асиметричних валентних коливань катіона NH_3^+ при ν = 2980 cm^{-1} і

сильна широка с.п. цього ж катіона при $\nu = 1550 \text{ см}^{-1}$, що відповідає деформаційним коливанням. Валентні коливання при $\nu = 1410 \text{ см}^{-1}$ належать йонізованій карбоксильній групі. Деформаційні коливання йонізованої аміногрупи частково перекриваються асиметричними деформаційними коливаннями карбоксильної групи при $\nu = 1570 \text{ см}^{-1}$. Гідроксильній групі належать деформаційні коливання при $\nu = 1320 \text{ см}^{-1}$. На валентні коливання цієї групи накладені коливання катіона NH_3^+ при $\nu = 2980 \text{ см}^{-1}$.

Аналіз спектрів продукту суміщення основного сульфату хрому з АКЕА показав інтенсивну взаємодію компонентів з утворенням нових хімічних зв'язків, як у випадку аліфатичних, так і нафтових кислот. Це підтверджується відсутністю с.п., які відповідають йонізованам карбоксильним, аміно- та гідроксильним групам, що спостерігаються в ІЧ-спектрах індивідуальних реагентів АКЕА.

Таким чином, спектрофотометричне дослідження продукту взаємодії основного сульфату хрому з алкілкарбоксиетанолами аліфатичних і нафтових кислот показує утворення ковалентного зв'язку між атомом кисню гідроксильної та карбоксильної груп алкілкарбоксиетаноламінів з катіоном хрому. Для збереження ефективної здатності хромгідроксокомплексного алкілкарбоксиетаноламіну до взаємодії з колагеном, концентрація алкілкарбоксиетаноламінів у продукті не повинна перевищувати 0,4 і 0,7 моль на 1,0 моль оксиду хрому(III) відповідно для нафтових і аліфатичних кислот.

2.1.2 Хромгідроксокомплексний монтморилоніт

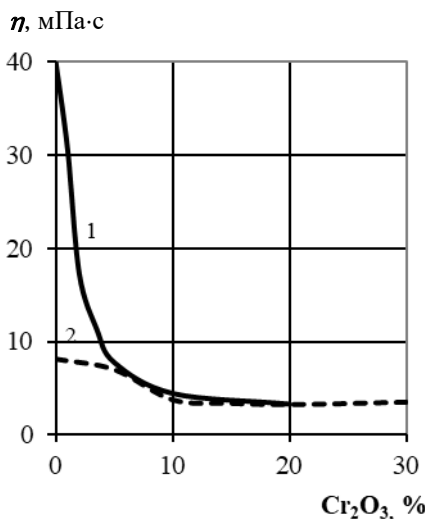
Хромгідроксокомплексний монтморилоніт (ХГКМ) отримували при взаємодії сполук хрому (III) з монтморилонітом (ММТ)

натрієвої форми [2, 7, 19]. З цієї метою використовували монтморилоніт підшовного шару Дашуковського родовища Черкаської області (Україна) ТУ 2141-033-541386-2003. Зокрема при постійному перемішуванні до водної дисперсії ММТ концентрацією 100 г/дм^3 додають 6 % Na_2CO_3 чи 10–12 % поліфосфату натрію від маси сухого мінералу. Для досягнення рівноваги дисперсія Na-ММТ відстоюється 24–48 год. Далі в отриману дисперсію з рН 4,5–5,5 вводять 1,0–1,5 % Cr_2O_3 від сухого хромового дубителя основністю 33 % і витримується 24 год при періодичному перемішуванні. У випадку азотнокислих сполук хрому дисперсії ХГКМ готували аналогічно ОСХ відповідної концентрації Cr_2O_3 .

Реологічні дослідження дисперсій ХГКМ різного хімічного складу наведені на рисунках 2.8–2.10 [22]. Аналіз кривих течії 10 % і 6 % дисперсій ХГКМ зі збільшенням концентрацій відповідно $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ і ОСХ (рисунок 2.8) дозволяє встановити, що в обох випадках збільшення вмісту сполук хрому сприяє зниженню пластичної в'язкості. При цьому за 10 % вмісту Cr_2O_3 в дисперсії ХГКМ досягається мінімальне значення пластичної в'язкості, яка в подальшому залишається стабільною. Водночас в'язкість 10 % дисперсії знижується у п'ять раз в більший мірі порівняно з 6 % її концентрацією. В обох випадках зниження в'язкості відбувається внаслідок надеквівалентної адсорбції хромових комплексів і набуття частинками ММТ позитивного заряду. Внаслідок взаємного відштовхування заряджених частинок відбувається пептизація отриманого ХГКМ.

Дослідження впливу витрат ОСХ на кінематичну в'язкість дисперсії ХГКМ з урахуванням виду модифікатора ММТ [19, 23] наведені на рисунку 2.9. З рисунка видно, що ОСХ анало-

гічним чином змінює вид обох кривих ХГКМ як у випадку модифікованого ММТ карбонатом натрію (КН), так і поліфосфатом натрію (ПН). Однак, у випадку дисперсії Na-ММТ КН спостерігається підвищення в'язкості на 0,9 сПз за витрат сполук хрому до 2,5 % Cr_2O_3 маси мінералу. В подальшому підвищення витрат сполук хрому до 5 % Cr_2O_3 викликає стрімке зниження в'язкості ММТ.



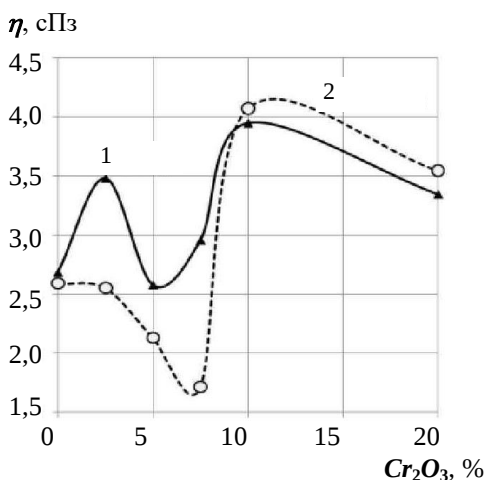
Примітка. Дисперсія Na-ММТ: 1 – 10 % з $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, 2 – 6 % з ОСХ.

Рисунок 2.8 – Залежність пластичної в'язкості дисперсії ХГКМ від витрат сполук хрому

При модифікації ОСХ дисперсії Na-ММТ ПФ, на відміну від дисперсії Na-ММТ КН, спостерігається поступове зниження кінематичної в'язкості до витрат 7,5 % Cr_2O_3 маси ММТ. При цьому найменше значення в'язкості становить 1,62 сПз, тоді як для Na-ММТ КН – 2,53 сПз, що пояснюється сильним диспергу-

ючим ефектом поліфосфату натрію на дисперсію ММТ [21].

Зі збільшенням витрат сполук хрому (рисунки 2.9, 2.10) до 10 % Cr_2O_3 маси мінералу для обох дисперсій спостерігається друге екстремальне зростання в'язкості дисперсій ХГКМ. При цьому в результаті взаємодії сполук хрому з ММТ отримується стабільний рівень рН досліджуваних дисперсій. Зокрема для дисперсії ХГКМ КН рН~2,4 відповідає вмісту сполук хрому 7,5–20 % Cr_2O_3 , а для дисперсії ХГКМ ПФ рН~3,2 при вдвічі меншому вмісті сполук хрому.

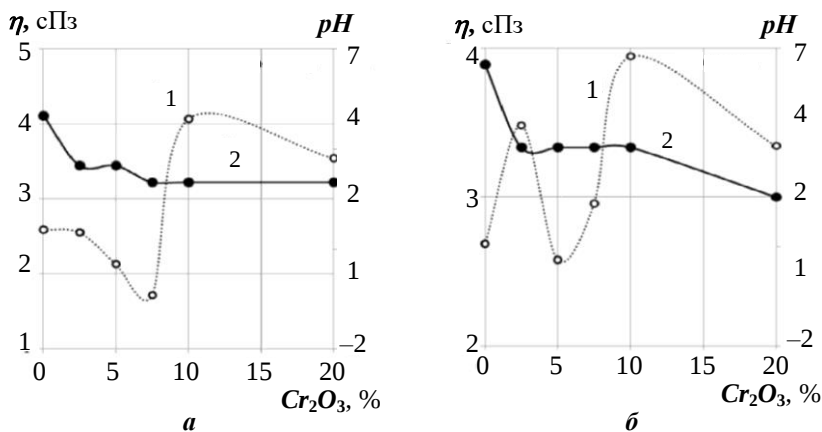


Примітка. Дисперсія модифікованого ММТ: 1 – $\text{Na}_2(\text{CO})_3$, 2 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Рисунок 2.9. – Залежність кінематичної в'язкості дисперсій ХГКМ від витрат основного сульфату хрому

Суттєве зниження в'язкості дисперсій ХГКМ може бути обумовлене надеквівалентною адсорбцією поліядерних комплексів хрому за повної перезарядки поверхні частинок ММТ з аніонної на катіонну і високої щільності заряду [23]. Взаємне

відштовхування між дисперсними частинками ХГКМ посилює пептизацію системи.



Примітка. Дисперсія модифікованого ММТ: а) $\text{Na}_2(\text{CO})_3$, б) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Рисунок 2.10 – Залежність кінематичної в'язкості та рН дисперсій хромгідрохсокомплексного монтморилоніту

Отже максимальне зниження в'язкості дисперсій хромгідрохсокомплексного монтморилоніту відбувається при витратах сполук хрому 5,0–7,5 % оксиду хрому (III) маси мінералу. При цьому модифіковані дисперсії характеризуються стабільним рН 3,0–3,5. Отримані результати свідчать про високу стійкість дисперсій хромгідрохсокомплексного монтморилоніту в широких межах рН. Враховуючи реакційну здатність сполук хрому в монтморилоніті й наповнюючу здатність алюмосилікатної складової можна вважати ефективним використання хромгідрохсокомплексного монтморилоніту для структурування колагену дерми.

2.2 Сполуки алюмінію (III)

За властивостями сполуки алюмінію (III) близькі до сполук хрому (III). В сполуках алюмінію (III), як і хрому, координаційне число 6. Алюміній утворює численні комплексні сполуки з дубильними властивостями. Однак чисто алюмінієве дублення застосовується дуже рідко, що пояснюється нестійкістю алюмінієвих комплексів до дії води.

Раніше для дублення використовували головним чином основний сульфат, хлорид і нітрат алюмінію. У розчинах цих сполук практично неможливо виявити ацидокомплекси, які вміщують ліганди мінеральних кислот, оскільки такі комплекси легко руйнуються водою.

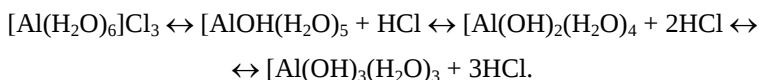
Солі алюмінію утворюють численні й різноманітні сполуки з різними кисне-, сірко- і азотовмісними лігандами, а також з галогенами. Але всі ці сполуки легко руйнуються водою. Зокрема, дуже нестійкими є сульфатні комплекси алюмінію типу галунів. Вони практично повністю розкладаються у розчині на складові йони.

Матеріалами для приготування дубильного розчину зі сполук алюмінію є легко розчинний у воді сульфат алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, алюмоамонійний галун $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ і алюмокалієвий галун $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, розчинність яких у воді менша, ніж сульфату алюмінію. У водному розчині солі алюмінію сильно гідролізуються, що супроводжується підвищенням їх ступеня основності й кислотності.

Розчини хлоридів алюмінію мають дещо нижчу кислотність, ніж розчини хлоридів хрому. Після кип'ятіння розчини

сульфату алюмінію містять лише катіонні комплексні йони, тоді як розчини сульфату хрому за тих самих умов містять катіонні та нейтральні комплексні йони.

Після тривалого нагрівання значна частина основного сульфату алюмінію випадає в осад, тоді як основний сульфат хрому стійкий до дії температури. Різну хімічну активність виявляють сполуки хрому і алюмінію при їх підлучуванні. Гідроліз сполук в обох випадках протікає в три стадії:



Однак, як зазначалося, константа гідролізу сполук хрому на першій стадії суттєво відрізняється від констант двох останніх і гідроліз сполук хрому протікає послідовно. На першій стадії утворюється комплексна сполука з основністю 33,3 %, потім протікає друга і третя стадії. Причому константи гідролізу для всіх трьох стадій реакції утворення гідроксиду алюмінію близькі, тому в сполуках алюмінію одночасно спостерігаються всі три стадії гідролізу.

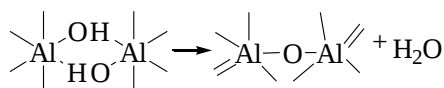
Алюмокомплекси стійкі у вузькому інтервалі рН. Зростання лужності розчину основного сульфату алюмінію при підвищенні основності призводить до утворення білого осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$ уже при рН 4 і основності близько 20 %. Концентровані розчини сполук алюмінію більш стійкі до підвищення лужності, ніж розбавлені. Гідроксокомплекси алюмінію оліфікуються і утворюють поліядерні сполуки. Цей процес відбувається швидше, ніж у сполук хрому, однак олсполуки алюмінію менш стійкі до дії кислот.

Процес оліфікації після підлучування розчинів сполук алюмінію проходить значно швидше, ніж при нульовій

60

основності розчину. Протягом 3–4 год після додавання луку ступінь оліфікації в розчині хлориду алюмінію досягає 50–60 і 80 % відповідно за основностей 20 та 33 %. При тривалому нагріванні сульфату алюмінію значна частина олсполук випадає в осад. В той час при кип'ятінні основних сульфатів хрому це не спостерігається.

У процесі старіння в розчинах основних сполук алюмінію частково утворюються оксосполуки. При цьому рН розчину майже не змінюється, що вказує на відмінність характеру перетворення олсполук в оксосполуки в солях алюмінію і хрому. Вважають, що оксосполуки в розчинах солей алюмінію утворюються шляхом дегідратації олсполук за схемою:



Внаслідок оліфікації і полімеризації основні солі алюмінію утворюють поліядерні комплекси. Їх склад може змінюватися залежно від умов процесу – температури, тривалості нагрівання, додавання електролітів, тощо. Середній розмір частинок алюмокомплексів менше хромових і може вміщувати від 2–3 до 8 йонів алюмінію в одній внутрішній координаційній сфері. При утворенні поліядерних хромових олсполук в одному комплексі може об'єднуватись приблизно така сама кількість йонів хрому.

Підлужування солей алюмінію веде до утворення в системі нерозчинних сполук високої основності та гідроксиду алюмінію навіть при додаванні незначної кількості луку. Ці сполуки безпосередньо після утворення характеризуються значною реакційною здатністю і в кислому середовищі поступово роз-

чиняються. Цьому особливо сприяє додавання кислоти. Тривалим перемішуванням гідроксиду і завислих сполук алюмінію можна досягти повного розчинення осаду. Такі осади мають більшу розчинність у воді, ніж гідроксид хрому, але при нагріванні поступово зміцнюються так само, як і гідроксид хрому. Аналогічно діє на обводнений гідроксид алюмінію і старіння цієї сполуки.

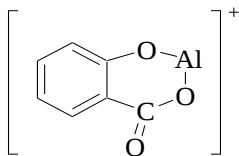
На стійкість до підлужування, як і на інші властивості розчину солей алюмінію, значно впливають присутні у розчині аніони. Відносно стійкі комплекси алюмінію отримують з аніонами органічних кислот і органічних сполук, які вміщують гідроксильні й карбоксильні групи. Такі сполуки алюмінію мають вищі дубильні властивості, ніж сульфат алюмінію. В міру зростання здатності аніонів входити у внутрішню координаційну сферу і утворювати з алюмінієм стійкі комплекси органічні кислоти розташовуються в такій послідовності:

оцтова < бурштинова < малонова < мурашина < щавлева <
< глюконова < молочна < гліколева < винна < лимонна.

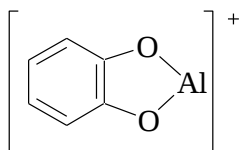
Однак на відміну від комплексів хрому (III) алюмокомплекси характеризуються значно більшою мінливістю. Так, аніон щавлевої кислоти фіксується в хромовому комплексі з утворенням донорноакцепторних зв'язків, а у внутрішній сфері сполук алюмінію – електростатичною взаємодією. Це проявляється у тому, що координовані у внутрішній сфері оксалатогрупи безперервно замінюються тими оксалат-йонами, які присутні у розчині. У випадку донорноакцепторної взаємодії між йоном комплексоутворювачем і лігандами така міграція та обмін кислотних залишків неможливі.

Найбільш стабільні алюмокомплекси утворюються з аніонами щавлевої, винної та лимонної кислот. Додавання солей цих кислот до основного сульфату алюмінію в кількості 0,792 моль на 1 моль алюмінію сприяє утворенню прозорого розчину впродовж відповідно 14, 16 та 20 год. Така кількість солей є оптимальною для ефективного зв'язування алюмокомплексів колагеном дерми. Додавання більшої кількості солей призводить до помутніння розчину, а при нагріванні – до випадання осаду і меншого зв'язування з колагеном дерми. Такі солі, як ацетати, формиати і пропінати в кількості 1 моль на 1 моль алюмінію призводять до поступового помутніння, а потім і до випадання осаду.

З аніонами оксикислот алюміній утворює внутрішньокмплесні або клішневидні сполуки. Характерним комплексом такого типу є саліцилат алюмінію, що утворюється при взаємодії з солями алюмінію саліцилату натрію. При цьому реакція перебігає із заміщенням водневих йонів і утворенням сполук внутрішньокмплесного типу:



Взаємодія алюмінію з гідроксилвмісними органічними сполуками також приводить до утворення внутрішньокмплесних похідних. Так, присутність фенольних груп у пірокатехіні в ортоположенні дає можливість отримати при взаємодії з алюмінієм стійкі п'ятичленні цикли:



Порівняно стійкі дубильні сполуки алюмінію також отримують при взаємодії солей алюмінію з іншими дубителями, зокрема сполуками хрому, рослинними та деякими синтетичними дубителями. Для стабілізації алюмінієвих комплексів використовують також полімерні синтетичні речовини, які містять гідроксильні, карбоксильні та аміногрупи. Так, структуруючи здатність сполук алюмінію щодо колагену дерми підвищують водорозчинні синтетичні полімери. Зокрема, це такі як поліакрилова кислота, полівініловий спирт, кополімер стиролу і малеїнового альдегіду та різноманітні амінополімери – сечовиноформальдегідні, мелаїноформальдегідні, диціандіамідні.

2.3 Сполуки цирконію (III)

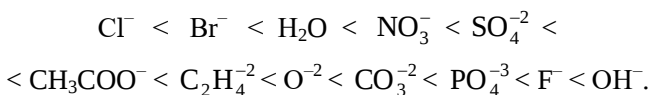
За інтенсивністю дубильної дії сульфати цирконію (III) близькі до сполук хрому (III), а за наповнюючою здатністю навіть переважають їх [30]. Сполуки цирконію є перспективними дубителями, оскільки їх природні запаси в декілька разів перевищують запаси хрому. Найпоширенішими сполуками цирконію є $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ та ZrO_2 .

У хімічних сполуках цирконій має ступінь окиснення (II), (III), (IV), причому стійкість цих сполук зростає з підвищенням ступеня окиснення. З точки зору дубильних властивостей ефективними є сполуки цирконію (IV), оскільки солі цирконію

зі ступенем окиснення (II) і (III) є нестійкими та мають сильні відновлювальні властивості. До того ж, солі цирконію (II) і (III) нерозчинні у воді.

Цирконій (IV) є типовим комплексоутворювачем, його сполуки в розчиненому стані мають координаційні числа 6, 7 і 8. У водних розчинах цирконій утворює катіонні та аніонні комплексні йони.

За спорідненістю до йона цирконію ліганди, які найчастіше зустрічаються в комплексних сполуках цирконію, розташовані в наступній послідовності:



Ця послідовність лігандів характеризує не лише зростання здатності входження лігандів у внутрішню координаційну сферу комплексу цирконію, а й ступінь міцності зв'язку йонів з центральним атомом.

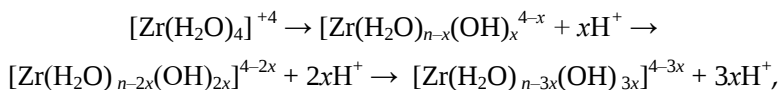
Дубильні сполуки цирконію є поліадерними. Вони мають два чи більше центральних атома, оточених координованими групами і зв'язаних один з одним місточками, якими можуть бути різноманітні групи:



Такі групи можуть зв'язуватися з іншими центральними атомами силами як головних, так і побічних валентностей, тобто вони здатні перебувати у внутрішній координаційній сфері одночасно обох атомів, немов з'єднуючи місточком два комплексних йони в один.

Сполуки цирконію у водному розчині сильно гідролізуються, утворюючи основні солі. У загальному виді їх гідроліз

можна навести так:



де n – координаційне число цирконію.

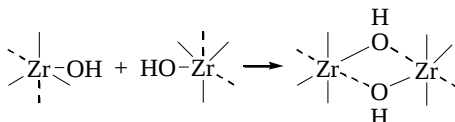
Гідроліз солей цирконію проходить значно швидше, ніж гідроліз сполук хрому чи алюмінію. При їх гідролізі відбувається відщеплення протона H^+ від молекулярної комплексної сполуки і підвищення кислотності розчину. Ступінь гідролізу солей цирконію зростає з часом при підвищенні температури і рН та зниженні концентрації розчину.

При нейтралізації вільної кислоти в розчині сульфату цирконію можна отримати сполуки високої основності. При основності до 50 % всі розчини сульфату цирконію стійкі, навіть до нагрівання протягом 30 хв; розчини з більш високою основністю мутніють і утворюють осад. Стійкість розчинів основного сульфату цирконію наближається до стійкості розчинів комплексних сполук хрому (III) при однаковій основності. Теоретично можливий кінцевий продукт гідролізу – гідроксид цирконію, що утворюється лише при додаванні в розчин лугів, котрі, нейтралізуючи утворену кислоту, зміщують рівновагу в напрямку отримання сполук цирконію вищої основності. Навпаки, при додаванні в розчин кислот гідроліз припиняється.

Гідроксид цирконію перебуває в колоїдному стані або у виді гелеподібного білого осаду з різним ступенем гідратації. Він утворюється при підлужуванні розчину сульфату цирконію додаванням гідрокарбонату натрію до рН 3 або гідроксиду натрію до рН 1,5.

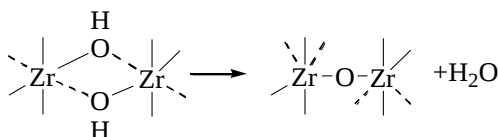
У водних розчинах основних солей цирконію з часом, а також при підвищенні температури, концентрації і лужності розчину відбувається перетворення гідроксоаквакомплексів у ол- і оксосполуки та утворення укрупнених цирконієвих комплексів з великим числом атомів цирконію.

Олсполуки утворюються за схемою



Якщо кількість гідроксильних груп недостатня для заповнення внутрішньої сфери цирконієвого комплексу, то місточками між окремими атомами цирконію можуть бути ліганди $\text{C}_2\text{H}_4^{-2}$; PO_4^{-3} ; CH_3COO^- та інші.

Під впливом старіння чи нагрівання, при збільшенні концентрації, рН розчину та в присутності дегідратуючих агентів олгрупи перетворюються в оксигрупи. Цей процес пов'язаний з відщепленням молекул води від двох гідроксильних груп сусідніх атомів цирконію:



Отже, поведінка солей цирконію у розчинах характеризується процесами комплексоутворення, гідролізу, і, як наслідок цих процесів, оліфікацією з утворенням ланцюжків, а частіше циклів з ол- і оксмісточками чи з іншими місточковими лігандами між комплексоутворювачами.

Дубильні властивості мають розчинні сульфати, хлориди, нітрати і ацетати цирконію. Обов'язковою умовою дублення є

вміст у дубильному комплексі трьох чи більше атомів цирконію та здатність комплексів до утворення стабільних зв'язків з функціональними групами колагену. Всі відомі дубильні сполуки цирконію мають молекули достатньої величини. Відносна молекулярна маса дубильних сполук цирконію відповідає 600–2100. Так, до складу дубильної частинки сульфату цирконію входить не менше чотирьох його атомів.

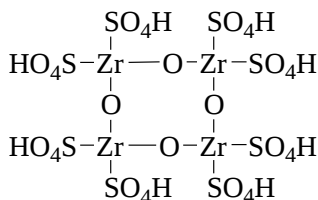
Сульфати цирконію мають значно міцніший зв'язок між цирконієм і сульфогрупою. Спорідненість цієї групи до цирконію значно більша, ніж до води, тому цей зв'язок зберігається у водних розчинах і в присутності кисневмісних органічних сполук. Однак при підвищенні концентрації цирконію в розчині до 25 г/л сульфатіони починають мігрувати із внутрішньої сфери комплексів.

Залежно від концентрації сульфатіонів у розчинах цирконій утворює низку сполук, заряд яких змінюється від +2 до –4. У розчинах сірчаної кислоти з концентрацією менше 4 н присутні як позитивно, так і негативно заряджені комплексні йони цирконію, причому останні переважають. У більш кислих розчинах містяться лише аніонні комплексні йони цирконію. У розчинах сульфату цирконію, що містять до 0,5 моль/л кислоти, цирконій перебуває у формі нейтральних і катіонних комплексних йонів.

Сульфогрупа, як залишок двоосновної кислоти, може утворювати з цирконієм цикли. Проте частіше вона виступає як місточок між двома атомами цирконію. У обох випадках, приєднуючись до цирконію, вона утворює з ним міцніший зв'язок, ніж численні однозарядні чи нейтральні ліганди, але слабший, ніж більшість двозарядних лігандів. Тому численні

сульфатні сполуки цирконію добре гідролізуються, відщеплюючи сульфатйон. У деяких випадках, зокрема, при підвищеній концентрації протонів, сульфогрупа може виступати в ролі бісульфатогрупи HSO_4^- , але такий зв'язок з цирконієм значно слабший, ніж попередній.

Існує значна кількість сульфатних сполук цирконію [17], склад і властивості яких відрізняються залежно від співвідношення $\text{SO}_4 : \text{Zr}$. Значний науковий інтерес щодо процесу дублення мають гідролізовані сполуки цирконію із співвідношенням $\text{SO}_4 : \text{Zr} = 0,5\text{--}2,3$. Так, при нагріванні розчинів сульфатів цирконію випадає білий монокристалічний осад – тетрагідрату бісульфату цирконію $[\text{ZrO}(\text{HSO}_4)_2]$. У водному розчині він частково гідролізується і являє собою кислу сіль наступної будови (без урахування води):



Додавання сірчаної кислоти до утвореного циклічного тетрамера чи його нагрівання приводить до виділення сульфату цирконію (IV) $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, а розбавлення – до виділення різноманітних продуктів, що утворюються в результаті взаємодії сульфату цирконію (IV) і кислоти з водою. Водний розчин сульфату цирконію (IV) здатний утворювати солі, загальна формула яких $\text{Me}[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$.

Найвищі дубильні властивості мають сульфатні похідні цирконію, особливо подвійні сполуки із сірчаноокислим

натрієм. Тому найбільше використання як цирконієві дубителі мають сульфатоцирконати натрію $\text{ZrO}_2 \cdot 1,2\text{SO}_4 \cdot 1,1\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, які синтезуються з полісульфатоцирконату $5\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При додаванні до основного сульфату цирконію сірчаної кислоти в осад випадає дисульфатоцирконієва кислота $\text{H}_2\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, яку нейтралізують поступовим додаванням карбонату натрію і отримують натрієвий сульфатоцирконат заданої основності. При цьому основність отриманого продукту регулюється карбонатом натрію, необхідна кількість якого розраховується у % маси дисульфатоцирконієвої кислоти за формулою

$$M = \frac{86}{n} m [Q - 0,02(100 - B)],$$

де M – кількість карбонату натрію, мас. %;

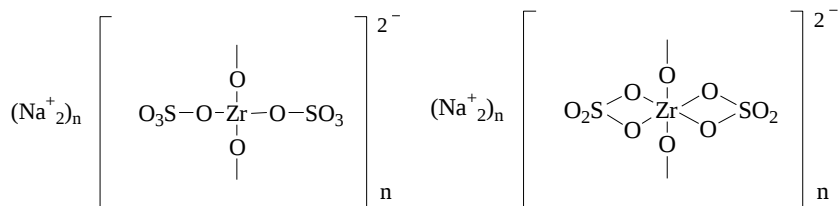
n – активність карбонату натрію, %;

m – вміст оксиду цирконію у дисульфатоцирконієвій кислоті, мас. %;

Q – молярне співвідношення SO_4 : ZrO_2 в кислоті;

B – задана основність солі.

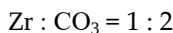
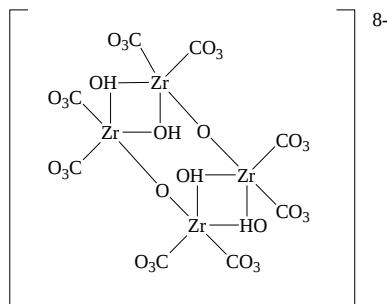
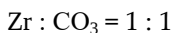
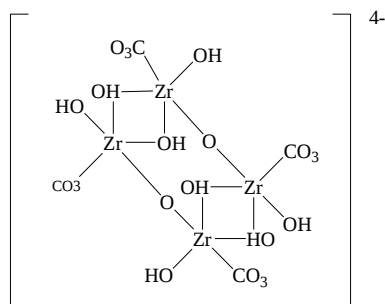
Будова сульфатоцирконату натрію наводиться [17] у двох варіантах:



У водних розчинах внаслідок гідролізу сульфатоцирконат натрію може змінюватись. Гідроліз супроводжується утворенням гідроксиду цирконію при рН 1,8–2,0. Для його запобігання

необхідно готувати дубильні сполуки цирконію, більш стійкими до підвищення рН. Їх стабілізацію проводять органічними оксикислотами, поліатомними спиртами і органічними сполуками, які вміщують гідроксильні групи. Ефективну стабілізуючу дію має сіль молочної кислоти. При додаванні на один моль сульфатоцирконату натрію 0,5 моля уротропіну осадження цирконію починається за рН 2,95; одного моля молочної кислоти – за рН 4,8; двох моль оцтової кислоти – за рН 5,2. Готовий цирконієвий дубитель являє собою білу або жовтувату кристалічну речовину з вмістом ZrO_2 27–30 % та основністю 36–42 %. Розчин дубителя концентрацією ZrO_2 50 г/л має рН 1,1.

Крім сульфатних комплексів цирконію для дублення використовують також карбонатні комплекси. Вони утворюються внаслідок підвищення основності карбонатом чи бікарбонатом натрію. За деякими даними карбонатні групи мають більшу схильність до утворення комплексів з цирконієм, ніж сульфатні. Залежно від співвідношення $Zr : CO_3$ в карбонатних комплексах цирконію їх структурна будова змінюється:



Цирконієві комплекси мають тенденцію утворювати тетрамірну структуру ядра з чотирма атомами цирконію у кутках

квадрата. Кожний атом цирконію зв'язаний з двома атомами кисню двох гідроксильних груп, що утворюють олзв'язки, розташовані у площині квадрата. В деяких випадках два олзв'язки можуть замінюватись зв'язком через один кисень, але без руйнування тетрамірної структури і зміни заряду йона.

Хлориди цирконію досить нестійкі сполуки, зв'язок цирконій–хлор слабкіший, ніж зв'язок цирконій–вода. Тому у водних розчинах вони повністю гідролізуються, і атоми хлору повністю відділяються від атомів цирконію. Найпоширенішою з хлоридів сполукою є оксихлорид цирконію. При підвищенні рН склад сполуки змінюється, оскільки збільшується кількість груп OH^- біля комплексоутворювача.

Нітратогрупа також не утворює міцного зв'язку з цирконієм, хоча цей зв'язок міцніший, ніж у хлоридів. Тому у водних розчинах нітрати цирконію також повністю гідролізуються. Відому сполуку цирконіlnітрат $[\text{Zr}(\text{OH})_2\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отримуються з оксихлориду цирконію при взаємодії його з концентрованою азотною кислотою. Цирконіlnітрат у розчині гідролізується, але гідроліз не доходить до утворення гідроксиду цирконію, а зупиняється на утворенні добре розчинної нейногенної сполуки $\text{ZrO}(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При високих концентраціях цирконіlnітрат випадає в осад у виді полімеру, в якому сусідні атоми цирконію з'єднані оксо- і олмісточками. При нагріванні (вже при 40 °С) цирконіlnітрат дегідратується з частковим відщепленням нітрогруп.

Одним з напрямків отримання стабільних дубильних сполук цирконію є синтез гетерополіядерних комплексів, які вміщують йони різних металів (хрому, алюмінію, титану та ін.). Такі сполуки є більш стабільними до розбавлення і підвищення рН розчину, ніж окремі сполуки цирконію.

Оброблення основних карбонатів цирконію оцтовою кислотою, які мають вищий рН порівняно з сульфатоцирконатом натрію, дозволило отримати основні ацетати цирконію – сполуки добре розчинні у воді до концентрації 200–220 г/л. При цьому їх 5 % розчини мають рН 4,0–4,2 і характеризуються порівняно високою дифузією в дерму, легким зв'язуванням з колагеном та високими дубильними й наповнювальними властивостями.

2.4 Сполуки титану (IV)

Сполуки титану за інтенсивністю структуруючої дії на колаген дерми наближаються до цирконієвих, але формують дещо знижений об'ємний вихід дерми. До найважливіших сполук титану належать TiCl_4 , TiOSO_4 , $\text{Ti}(\text{OH})_4$ і TiO_2 [17]. При цьому структуруючі властивості мають лише основні сполуки титану (IV). Слід відзначити, що титан є одним з найпоширеніших елементів земної кори. Водночас титан утворює значну кількість різноманітних сполук з ступенем окиснення +4, більшість з яких добре розчинні у воді й досить стійкі, особливо в кислих розчинах.

Комплексні сполуки титану гідролізуються вже в сильно-кислих розчинах. Існування йона Ti^{+4} можливе лише в 10 н солянокислому розчині. Вже при кислотності 8–10 н HCl гідроксильна група приєднується до йона титану, утворюючи гідроксокомплекс $[\text{TiOH}]^{+3}$. При концентрації кислоти менше ніж 8 н до йона титану приєднується друга гідроксильна група:



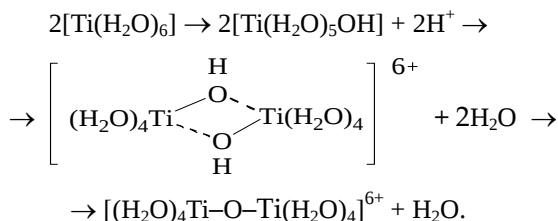
При повному гідролізі сполук титану утворюється нерозчинна у воді кислота H_2TiO_3 .

Координаційні сполуки титану можуть мати різну хімічну структуру, оскільки у внутрішню сферу комплексів здатні входити ліганди, які за спорідненістю до йона титану розташовані в такій послідовності: $\text{OH} \gg \text{F} \gg \text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{NO}_3$. Отже, вищі дубильні властивості мають сульфати, потім хлориди, нітрати титану.

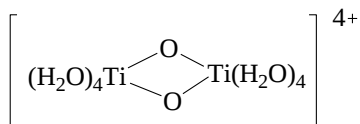
Сульфат титану $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ є гігроскопічним кристалічним порошком білого кольору, добре розчинним у воді. Під дією води він легко гідролізується. Сульфат титану може бути стійким лише в концентрованій сірчаній кислоті.

Кислі титанілсульфати типу $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ є нестійкими. Сульфатотитанілати з лужними металами чи амонієм стійкіші до гідролізу, ніж титанілсульфати, тому їх можна використовувати для приготування дубителів. Склад цих сполук виражається формулою $\text{M}_2 \cdot \text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де М – лужний метал або амоній.

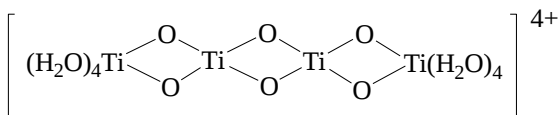
Як і в сполуках хрому та цирконію, в результаті гідролізу сполук титану відбувається процес оліфікації з утворенням двох і більше ядерних сполук титану, з'єднаних між собою гідроксильною групою [17]. При підвищенні температури, піддужуванні та в процесі старіння утворюються оксосполуки:



Олгрупи можуть перетворюватись в оксогрупи внаслідок відщеплення протонів з утворенням комплексного йону



В подальшому від утворених діоксосполук знову відщеплюються протони і утворюються тетраоксосполуки



Цей процес продовжується, внаслідок чого утворюються поліциклічні сполуки з ланцюжковою або полісітчастою структурою. Багатозарядні поліциклічні комплекси утворюють колоїдні сполуки і випадають в осад. Цей процес продовжується до випадання в осад майже всіх сполук титану у виді складних гідратів оксиду.

Із усіх сполук титану, які мають дубильні властивості, застосовують сульфатотитанілат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, який добре розчиняється у воді і є більш стійким до гідролізу. Дубитель являє собою білий кристалічний порошок з розчинністю до 70 г/л TiO_4 . Вміст оксиду титану (IV) становить 19–23 %, основність 42–48 %. Розчин дубителя концентрацією 50 г/л TiO_2 має рН 1,2.

Дубитель отримують із титанвмісної сировини, зокрема титанісульфату, шляхом його оброблення сірчаною кислотою і сульфатом амонію. В результаті гідролізу сульфатотитанілату амонію в розчині можуть утворюватись різноманітні полімерні сполуки лінійної й циклічної будови. У розбавлених

розчинах дубителя переважають частинки пасивної форми, тобто аніонні частинки крупних розмірів, у концентрованих розчинах – частинки невеликих розмірів активної форми. Співвідношення цих форм визначає властивості дубителя. Активна форма сприяє ефективній дифузії дубителя, а пасивна – зв'язуванню і наповнюванню структури дерми.

Як зазначалося, при підвищенні рН розчину титанового дубителя утворюється гідроксид титану. Стабілізувати дубильні сполуки титану можна органічними оксикислотами, багатоатомними спиртами і органічними сполуками, що мають гідроксильні групи. Найвищий стабілізуючий вплив мають лимонна, винна і молочна кислоти. Це можна пояснити тим, що всі карбоксильні групи в молекулах кислот взаємодіють з однією макромолекулою титанової сполуки, блокують її і тим самим перешкоджають агрегації макромолекул і утворенню просторової структури. Оцтова, мурашина і щавлева кислоти практично не підвищують стійкість до гідролізу розчинів сульфатотитанілату амонію.

Стійкість розчинів титанового дубителя може бути забезпечена також використанням синтетичних і мінеральних дубителів. Зокрема, рН осадження цирконійтитанхромового дубителя підвищується до 2,9–3,0 внаслідок утворення змішаних гідроксокомплексів.

2.5 Сполуки заліза (III) та кремнію

Структуруючі властивості також мають сполуки заліза (III) і кремнію. Причому сполуки заліза почали використовувати для дублення значно раніше, ніж хромові, однак широкого

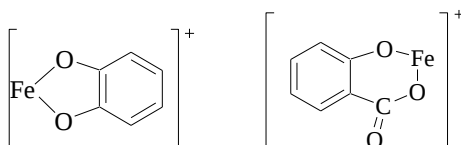
використання вони не набули внаслідок руйнування шкір дублення сполуками заліза (III) при зберіганні та нагріванні у вологому стані.

Солі заліза в дубильних розчинах, як і сполуки хрому, алюмінію, цирконію, титану утворюють комплекси. Проте ці комплекси з аніонами мінеральних кислот є нестійкими і внаслідок їх гідролізу переходять в осаді гідроксиду заліза, особливо при гідролізі низькоосновних сполук заліза. Сполуки заліза за тієї самої основності мають рН розчинів значно нижчий, ніж рН розчинів сполук хрому. При старінні та кип'ятінні розчину солі заліза (III), його активна кислотність збільшується. Солі заліза і мінеральних кислот з високою основністю нерозчинні у воді, а основні розчинні солі заліза не підлягають оліфікації, що є однією з основних причин їх низьких дубильних властивостей.

Стійкість основних сполук заліза до гідролізу була досягнута в результаті введення в їх розчини солей органічних кислот чи органічних сполук, які містять гідроксильні групи. При цьому йон заліза (III) утворює досить стабільні комплекси, які стійкі у водних розчинах і значно менше підлягають гідролізу, ніж вихідні солі заліза. Найефективнішими в зниженні гідролізу є солі бурштинової, сульфобурштинової, яблучної, винної, фталевої та деяких оксикислот. Додавання їх до основного сульфату заліза (III) в кількості 0,5 моль на 1 моль заліза надає йому значної стійкості до гідролізу та здатності міцніше зв'язуватись з колагеном дерми.

За стійкістю утворених комплексів із сполуками заліза (III) ліганди розташовані в такій послідовності [17]: $\text{NO}_2^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{CH}_3\text{COCl}^- < \text{тарtrat} < \text{оксалат} < \text{цитрат} < \text{ціан}$.

Стійкість до гідролізу мають також комплекси заліза (III) з оксикислотами і органічними речовинами, які мають гідроксильні групи. Така стійкість пояснюється утворенням внутрішньокомплексних сполук заліза з відповідними лігандами. Найбільш стійкими сполуками є солі заліза з пірокатехіном і саліциловою кислотою:

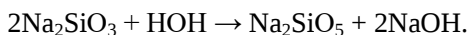


Комплекси заліза з такими лігандами стійкі у розчинах, мають дубильні властивості, їх основність підвищується без осадження гідроксиду заліза. Зростання дубильної дії сполук заліза спостерігається при додаванні 0,5–1,0 моль солей оксикислот на 1 моль оксиду заліза (III).

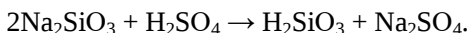
Додавання солей оксикислот і органічних речовин, що вміщують гідроксильні групи, до розчинів сполук заліза (III) запобігає окиснювальному впливу заліза на колаген шкіри. Солі заліза (III) під дією води і кисню повітря переходять у сполуки заліза (II) і навпаки. В кислому середовищі окиснення проходить дещо повільніше, ніж у лужному. Солі заліза (III) є каталізаторами окиснення колагену дерми, що призводить до руйнування шкіри під час зберігання.

Для приготування дубильного розчину із сполук заліза використовують сульфат заліза $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ і залізний галун $\text{FeSO}_4\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Розчин солей заліза (III) нейтралізують до необхідної основності карбонатом натрію. Для запобігання утворення гідроксиду заліза дубильні сполуки стабілізують вищевказаними хімічними реагентами.

Дубильний розчин зі сполуки кремнію раніше готували з використанням силікату натрію Na_2SiO_3 , водний розчин якого є рідким склом. Силікат натрію при гідролізі супроводжується сильно лужною реакцією і утворює диметасилікат:



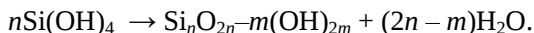
При дії на силікат натрію неорганічної кислоти утворюється кремнієва кислота:



Дубильні властивості має золь кремнієвої кислоти, який отримується внаслідок її полімеризації. При цьому кремнієва кислота безпосередньо після її отримання перебуває у колоїдному стані в формі гідрозоля:

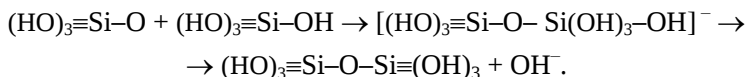


Тривалість перебування кремнієвої кислоти в такому стані визначається її здатністю до полімеризації, яка залежить від певних чинників: рН, концентрації, побічних домішок та ін. Так, при концентрації розчину силікату натрію 0,8 моль/л стійкий золь утворюється в інтервалі рН 2,5–10,8; за концентрації 0,4 моль/л – рН 3,0–10,5; 0,2 моль/л – рН 3,8–10,0. Водні розчини кремнієвої кислоти – складні системи, їх кінцеві й проміжні форми є наслідком нестійкості молекул $\text{Si}(\text{OH})_4$ та їх здатності полімеризуватися з утворенням різних типів полімерних частинок за схемою:



Полімеризація кремнієвої кислоти – каталітичний процес, причому в сильноокисному середовищі каталізатором є йони H^+ , а в лужному – йони OH^- . При рН 2–3 швидкість полімеризації мінімальна, а при рН 8,6 – максимальна. В інтервалі рН

від 2–3 до 9–10 полімеризація кремнієвої кислоти проходить за схемою утворення силоксанових зв'язків Si-O-Si внаслідок заміщення йоном $(\text{HO})_3\text{SiO}^-$ гідроксильної групи в молекулі $\text{Si}(\text{OH})_4$:



Для підвищення дубильних властивостей кремнієвої кислоти розроблений спосіб модифікації кислоти розчином етилсиліконату натрію – препарат ГКЖ-10 [17]. Модифіковані розчини стійкі протягом тривалого часу, їх в'язкість підвищується повільніше, ніж в'язкість немодифікованої кремнієвої кислоти. Стійкість модифікованих розчинів зростає при зниженні концентрації оксиду кремнію, а в'язкість знижується. Цей ефект пояснюється сповільненням структурування макромолекул кремнієвої кислоти в розчині у зв'язку із взаємодією її з олігомером етилсиліконатом натрію.

2.6 Гетерополіадерні комплексні сполуки

Отримання комплексних мінеральних дубителів та їх використання для дублення колагенвмісного напівфабрикату оснований на взаємодії у водному розчині мінеральних дубильних речовин між собою з утворенням гетерополіадерних комплексів, які виявляють сильнішу структуруючу дію на колаген дерми, ніж їх суміш.

Гетерополіадерними дубильними комплексними сполуками є поліадерні комплекси, до складу молекул яких входять центральні йони різних металів, зв'язані місточками, утворе-

ними певними атомами чи групами атомів:



Гетерополіядерними комплексними дубителями є сполуки, які вміщують йони хрому (III), цирконію (IV), алюмінію (III), титану (IV), заліза (III). Такі сполуки, в основному, утворюються йонами з великим ступенем окиснення. Структуруючі властивості гетерополіядерних комплексних дубителів значною мірою залежать від інтенсивності реакції комплексоутворення.

При використанні дубильних розчинів гетерополіядерних комплексних сполук металів на відміну від схем комбінованого дублення, оброблення напівфабрикату виконується одностадійно. При цьому напівфабрикат залежно від хімічного складу гетерополіядерного комплексу набуває властивостей кожної складової сполуки комплексу. Змінюючи співвідношення центральних йонів комплексу, можна активно впливати на певні властивості напівфабрикату. Так, для надання йому підвищеної термостійкості у складі гетерополіядерного дубителя повинні переважати йони хрому, для надання пластичності – йони алюмінію, для підвищення наповненості дерми – йони цирконію.

Гетерополіядерні комплексні сполуки мають значно вищий показник рН осадження гідроксидів металів, ніж розчини окремих дубильних сполук цирконію, алюмінію, титану, заліза. Існує два способи отримання гетерополіядерних аквагідроксосульфатних комплексів [17].

Зокрема при отриманні комплексного дубителя за першим способом відбувається відновлення хрому (VI) до хрому (III) будь-яким відновником у присутності сірчаної

кислоти за участю солей алюмінію, титану, цирконію. Як відновники використовують вуглеводи, пероксид водню, гліцерин та ін. Сірчану кислоту для отримання комплексного дубителя необхідної основності беруть з урахуванням кислоти, введеної в сферу реакції солями алюмінію, цирконію, титану.

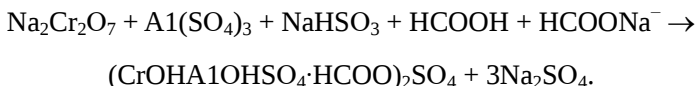
За другим способом гетерополіядерні комплексні дубителі отримують випарюванням сульфатних розчинів хрому, цирконію, титану, алюмінію в присутності сульфатів натрію і амонію. У цьому випадку одержують сухі дубителі.

При різному співвідношенні компонентів можна отримати досить велику кількість дво-, три- і навіть чотирикомпонентних дубителів. Проте в абсолютній більшості гетерополіядерних дубителів присутні дубильні сполуки хрому чи алюмінію, які виконують роль найстійкішого компонента. Найчастіше використовують двокомпонентні комплексні дубителі, зокрема хромалюмінієві, хромцирконієві, алюмоцирконієві, алюмотитанові та деякі інші.

Характер взаємодії сполук хрому і алюмінію та міцність продуктів цієї взаємодії залежить в основному від способів приготування розчинів хромалюмінієвих дубителів і природи солей, присутніх у розчині. Взаємодія солей хрому і алюмінію відбувається лише в основних розчинах, причому найміцніша взаємодія спостерігається в сульфатних розчинах. Для утворення хромалюмінієвих комплексів необхідно додавати алюмінієві солі в розчин хрому (VI) при відновленні його до хрому (III). У цьому випадку утворюються гетерополіядерні алюмохромові комплекси, в яких хром і алюміній з'єднані спільними лігандами – гідроксильними чи сульфогрупами. Для підсилення дубильної дії хромалюмінієвого комплексу

рекомендується відновлення проводити в присутності маскувальних речовин.

Зокрема, розчин хромалюмінієвого дубителя, отриманого змішуванням розчинів дубильних сполук хрому основністю 33 % і сполук алюмінію (алюмокалієвий галун) 20 % основності при нагріванні протягом однієї год, значно поступається за дубильними властивостями розчину тієї самої основності, але приготовленого відновленням хрому в присутності алюмокалієвого галуну. При додаванні в цей розчин 0,5 моль форміату натрію на 1 атом алюмінію його дубильні властивості помітно підвищуються. У випадку використання для відновлення хрому (VI) бісульфіту натрію реакція протікає за наступною схемою:



Маскувальну речовину додають після переведення хрому (VI) в хром (III). Таким способом можна приготувати стабільні дубильні розчини високої концентрації, зокрема Cr_2O_3 з вмістом 150 г/л, Al_2O_3 – 100 г/л. Приготовлений хромалюмінієвий дубитель містить, %: Cr_2O_3 – до 11, Al_2O_3 – до 22. Основність дубителя – біля 40 %.

Використання хромцирконієвого дубителя є одним з найперспективніших видів комплексного мінерального дублення. Це зумовлено міцністю і високою стабільністю хромцирконієвих комплексів, різним хімізмом взаємодії комплексів хрому й цирконію з колагеном дерми та поліфункціональністю взаємодії хромцирконієвих комплексів з колагеном дерми при дубленні. Крім того слід відзначити сприятливе поєднання у

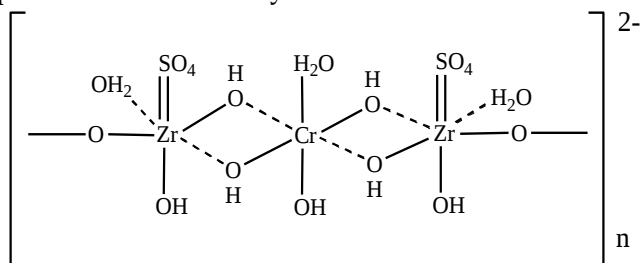
хромцирконієвому дубителі високої дубильної дії сполук хрому з високою наповнюючою здатністю сполук цирконію. Змінюючи співвідношення компонентів та інші параметри, хромцирконієві дубителі можна використовувати для дублення різних видів шкір.

Слід відзначити, що суміщення в одному розчині готового хромового дубителя і сульфатоцирконату натрію не дає позитивних результатів через їх несумісність. При рН розчину основного сульфату хрому в межах 3,2–3,5 цирконієвий дубитель переходить у високоосновний стан, втрачає дубильні властивості та випадає в осад. І навпаки, при оптимальному для цирконієвого дубителя рН (1,5–1,8) хромовий дубитель переходить у сполуки низької основності й втрачає свою дубильну здатність.

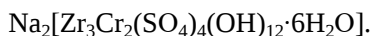
Для отримання стабільних гетерополіядерних хромцирконієвих комплексів процес відновлення хрому проводиться в присутності гідролізованого сульфатоцирконату натрію при низькому рН. Утворений комплексний дубитель характеризується стійкістю до розбавлення за рН 2,5–4,5. Слід відзначити, що сполуки хрому й цирконію знаходяться в розчині у високоіонізованому стані. Причому сполуки хрому до 60 % заходяться переважно – в катіонній формі, а сполуки цирконію до 75 % – в аніонній формі.

Зв'язок між хромом (VI) і цирконієм утворюється при їх розчиненні до введення відновника. При цьому розчин з оранжевого переходить у коричневий, що є свідченням координаційної взаємодії комплексоутворюючих елементів. У процесі відновлення хрому (VI) в хром (III) зв'язок між ним і цирконієм зберігається і утворюються змішані хромцирконієві

комплекси з високими дубильними властивостями. Структуру хромцирконієвого комплексу можна навести схемою:



При відновленні хрому сірчистим газом у присутності тетрагідрату сульфату цирконію отримують високоосновний хромцирконієвий дубитель, який існує у формі динатрієвих сполук комплексного аніона:



У розчинах хромцирконієвих дубителів у процесі дублення зберігається досить стійке співвідношення оксидів хрому і цирконію, що свідчить не лише про стійкість дубителя, а й про ідентичність процесу дублення в часі.

Сухий хромцирконієвий дубитель отримують двох основностей: низької 32–40 % та високої 41–50 %. Це порошки зеленого кольору з вмістом Cr_2O_3 не менше 18 % при співвідношенні оксидів хрому і цирконію 1 : (0,3–0,4).

Алюмоцирконієві комплекси, на відміну від хромцирконієвих, утворюються в розчині без спеціального оброблення. У розчині солей алюмінію і цирконію з однойменними аніонами утворюються гетерополіядерні комплекси, внаслідок чого значно підвищується стійкість цирконію до осадження. Цей ефект тим вищий, чим більша величина співвідношення алюмінію до цирконію. Зокрема за співвідношення 4 : 1

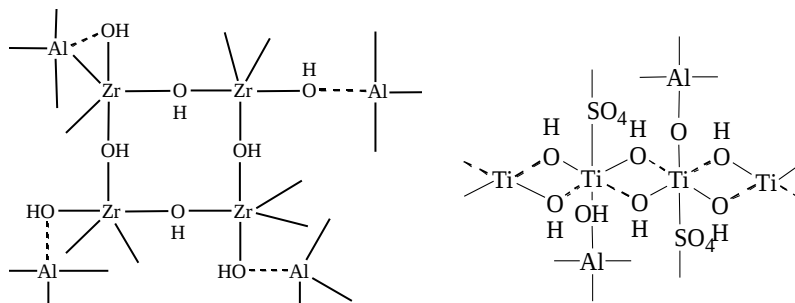
алюмоцирконієві комплекси не осаджуються до рН 3,7. При цьому в сильнокислому середовищі в комплексоутворенні можлива участь сульфогруп, а при збільшенні рН – гідроксильних груп, які утворюють місточки в гідросокомплексах алюмінію і цирконію.

Серед комплексних мінеральних дубителів алюмоцирконієві відрізняються позитивними технологічними властивостями [17] – легкістю приготування дубильного розчину в умовах виробництва, доступністю вихідних матеріалів, високою стійкістю в розчині, можливістю отримання напівфабрикату білого кольору та хорошими дубильними і наповнювальними властивостями.

Для отримання ефективних комплексних дубителів доцільно використовувати такі вихідні неорганічні сполуки, які взаємодіють з різними функціональними групами колагену. Слід відзначити, що при дубленні сполуками алюмінію і хрому в співвідношенні більшому ніж 0,5 : 1, відбувається конкуренція за одні й ті самі функціональні групи. При надлишку алюмінію хром витісняється із комплексів, і ефект дублення знижується, оскільки комплекси цих металів реагують в основному з карбоксильними і гідроксильними групами колагену. З цієї точки зору бажано спільно використовувати дубильні сполуки алюмінію і цирконію чи алюмінію і титану, оскільки комплекси цирконію і титану реагують з азотовмісними групами колагену.

Швидка взаємодія в розчині комплексів алюмінію з комплексами цирконію і титану дозволила розробити спосіб приготування розчинів алюмоцирконієвих і алюмотитанових дубителів. Для цього розчиняють у певних співвідношеннях сульфат алюмінію і сульфатоцирконат натрію чи сульфатотитанілат

амонію та підвищують рН розчину до необхідного значення. Взаємодія солей відбувається за допомогою гідроксильних ол- чи оксогруп, котрі утворюють місточки між центральними атомами алюмінію і цирконію чи титану. Тому з підвищенням рН розчину реакція гетерополіядерного комплексоутворення підсилюється. Утворення алюмоцирконієвих і алюмотитанових комплексів можна навести наступними схемами:



Отримані три- і чотирьохкомпонентні дубителі, зокрема алюмоцирконійтитановий у співвідношенні $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2 : \text{TiO}_2 = 1 : 0,5 : 0,5$ основністю 40 % та хромалюмоцирконійтитановий у співвідношенні $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2 : \text{TiO}_2 = 1 : 0,5 : 0,25 : 0,25$ основністю 45 %. В комплексних мінеральних дубителях, отриманих із трьох і чотирьох компонентів, комплексоутворювачі зв'язуються сульфогрупами і гідроксильними групами. За властивостями такі гетерополіядерні дубителі виявляють властивості сполук металів, що входять до їх складу.

2.7 Речовини рослинного походження

Різні частини багатьох рослин містять сполуки, що мають структуруючі властивості – таніди. Залежно від виду рослини таніди можуть накопичуватися в деревині, корі, коріннях,

листях і плодах. У деяких випадках рослинні речовини, що мають різну структуруючу дію на колаген дерми, зокрема китайський танін та ін., можуть утворюватись у галах – наростах на листях і плодах. Після подрібнення рослинних дубильних матеріалів, багаторазовим їх обробленням гарячою водою отримують таніди. Водночас, вода розчиняє також інші складові частини рослини, які визначаються як *нетаніди*. Водна фаза містить також невелику кількість нерозчинних високодисперсних частинок. Водна витяжка з дубильного матеріалу у виді танідів, нетанідів і домішок нерозчинних речовин після випаровування до заданої концентрації є дубильним екстрактом. Сума танідів і нетанідів складає водорозчинну частину екстракту. До його складу також входить невелика кількість вологи.

Для оцінки дубильних матеріалів та екстрактів необхідно знати кількісний вміст у них насамперед танідів та інших складових частин [17]. За допомогою лабораторних аналізів визначають вологість В, сухий залишок СЗ, водорозчинні ВР, таніди Тн, нетаніди НТ й нерозчинні речовини НР. За результатами аналізів визначають основні показники якості дубильних матеріалів й екстрактів.

Доброякісність – це відсоткове відношення кількості танідів до загальної кількості водорозчинної речовини:

$$Д = \frac{T_n}{B_p} \cdot 100 \quad \text{чи} \quad Д = \frac{T_n}{T_n + НТ} \cdot 100$$

В'яжуча здатність – адстригентність визначається як відсоткове відношення незворотно зв'язаних танідів Тн_з до загальної кількості танідів:

$$B3 = \frac{T_{H_3}}{T_H} \cdot 100.$$

Головною вимогою екстрактивного виробництва є те, щоб вміст танідів у рослинному матеріалі перевищував 4 %. Основною сировиною для виробництва дубильних екстрактів є кора й деревина дуба, кора верби, ялини, модрини. За кордоном дубильні екстракти отримують із квебрахо, каштана, мімози тощо (таблиця 2.1).

Таблиця 2.1 – Характеристика найважливіших рослинних дубильних матеріалів

Дубильний матеріал	Вміст танідів, % сухої маси	Доброякісність, %
Деревина: дуба (зрілого)	4,0–5,5	60–65
каштана	7.2–9.3	65–75
квебрахо	22,0–29,0	85–90
Кора: верби	6,2– 18,0	30–64
дуба (молодого)	11,0–13,5	55–65
ялини	8.0–13.5	38–55
мімози	22,0–55,0	70–80
Галли	70,0–77,0	85–90

Як видно з таблиці 2.1 за кількістю танідів і доброякісністю рослинні дубильні матеріали дуже різняться. Високий вміст танідів спостерігається у деревині квебрахо, корі мімози (різних видів акації [12]) і галах, що утворюються на листі китайського сумаху. При цьому найвищу доброякісність мають таніди квебрахо і галли. Слід зауважити, що здебільшого заготівля тих чи інших танідомісних частин рослин економічно недоцільна. Основні аналітичні показники деяких дубильних екстрактів наведено в таблиці 2.2.

**Таблиця 2.2 – Характеристика порошкоподібних
дубильних екстрактів**

Показник	Екстракт				
	дубовий	вербовий	ялиновий	модриновий	квебрахо
Вміст, % сухої маси: танідів	56	48	46	52	85
нерозчинних	4,5	4,0	4,0	4,0	0
води	8	8	8	–	3
Доброякісність, %	58	50	48	54	85

Наведені в таблиці 2.2 дані показують, що екстракт квебрахо суттєво відрізняється від інших екстрактів значно більшим вмістом танідів і доброякісністю.

Дубовий екстракт виготовляють з усіх частин дуба, в тому числі деревини, яка непридатна для інших виробництв. Переробляють також вторинні ресурси деревообробних підприємств. Вміст танідів залежить від віку дерева. Зокрема, в корі молодого дуба міститься до 10,5 %, старого – 4 % танідів. Дубовий екстракт є поширеним рослинним дубителем. Його виготовляють у твердому та рідкому виді. Найзручніше застосовувати екстракт у виді гранул. Дубовий екстракт має темно-коричневий колір і легко розчиняється у воді. Широко використовується при отриманні шкір для низу взуття, технічних, лимарно-сідельних і юхти. Він надає шкірі коричневого відтінку і певної стійкості.

Верба містить таніди в корі, листях і корінні, але використовується лише кора. Вміст танідів у корі верби поширених видів від 5 до 15 %. Екстракт верби є одним із найнефективніших рослинних дубителів. Його виготовляють у виді брил і порошку. Таніди верби характеризуються високими дифу-

зійними і дубильними властивостями. Вони мають темно-коричневий колір з червонуватим відтінком, надають шкірам м'якості й світлого жовто-рожевого забарвлення. Екстракт верби застосовується у виробництві юхти, шкір лимарно-сідельних і для верху та низу взуття.

Ялина містить таніди в корі й хвої. Для виготовлення екстракту придатна лише ялина звичайна. В корі дерева міститься до 9,5 % танідів. Ялиновий екстракт виробляється у твердому виді в кусках і порошку. Його розчини мають підвищену в'язкість, а таніди – низьку дифузійну здатність, тому їх використовують сумісно з іншими рослинними та синтетичними дубителями.

Модрина містить таніди в основному в корі (10–20 %). В екстракті присутня велика кількість нерозчинних речовин. Його виготовляють у твердому виді. Він має гарні наповнювальні властивості, надає щільності й жорсткості шкірам для низу взуття та червонувато-коричневого відтінку.

Квебрахо має дуже міцну деревину, в якій міститься 13–27 % танідів. Екстракти квебрахо виробляють рідкими, пастоподібними й твердими у виді брил і порошку, мають високу дубильну здатність й застосовується у виробництві всіх видів шкір.

Дубильні екстракти готують на дубильно-екстрактових заводах. Процес виробництва поєднує чотири стадії [14]: подрібнення дубильного матеріалу, екстрагування танідів із подрібненої маси, упарювання розчину танідів до пастоподібного стану, висушування екстракту.

Деревину подрібнюють до частинок 3–5 мм, а кору – до 2–3 мм. При цих розмірах дубильного матеріалу таніди екстрагу-

ються в більшій мірі. Екстрагування виконують у спеціальних апаратах – дифузорах. Для отримання рослинних дубильних екстрактів заготовлений матеріал після подрібнення завантажують в один із дифузорів, сполучених комунікацією для перекачування рідини. Підігріту воду подають на найбільш екстрагований матеріал з найменшим вмістом танінів. Водну витяжку послідовно перекачують через усі дифузори, закінчуючи дифузором із завантаженим дубильним матеріалом, що не екстрагувався. Температура екстрагування залежить від виду дубильного матеріалу. Кінцевий дифузійний розчин танінів концентрують за допомогою багатокорпусного випарного апарата в рідкий дубильний екстракт.

Для виготовлення екстракту у виді брил його водний розчин упарюють до вологості 16–21 % і в гарячому стані заливають у тару, де він охолоджується й застигає в брилу. Порошкоподібні екстракти доводять до вологості 5–8 % у спеціальних розпилювальних сушарках.

На вихід танінів при екстрагуванні з дубильного матеріалу значною мірою впливають застосовувані для цього ПАР, механізм дії яких дуже складний. Можна припустити, що на першій стадії процесу сировина змочується розчиненими у воді ПАР, які при значеннях критичної концентрації міцелотворення чи дещо вище утворюють міцели, що сприяють збільшенню виходу танінів внаслідок їх солюбілізації. Це, певно, зменшує кількість нерозчинних речовин у дубильному екстракті та його в'язкість. Завдяки дифузії міцели ПАР проникають також у сировину, що прискорює процес екстрагування. Для екстрагування танінів найдоцільніше використовувати

92

ПАР з розгалуженим вуглеводневим радикалом, що містить ароматичне ядро.

Незважаючи на те, що таніди різних рослин відрізняються один від одного за хімічною будовою, всі вони мають деякі загальні ознаки. У молекулах усіх рослинних дубильних речовин, будову яких вивчено, є кілька бензольних ядер, які обов'язково утримують низку оксигруп замість атомів водню. Отже, всі таніди є похідними багатоатомних фенолів, тобто поліфенолами. При цьому в усіх дубильних речовинах, у кожному ароматичному ядрі – є дві чи три оксигрупи. Вони можуть перебувати в орто-, мета- й параположенні, утворюючи пірокатехін, резорцин, гідрохінон, пірогалол, оксигідрохінон, флороглюцин, а також фенолкарбонові кислоти – пірокатехінову, галову, елагову тощо. На фенольні гідроксили у структурі танідів припадає 15–30 % їх молекулярної маси. Питома маса безводних танідів – біля 1,6 г/см³.

При нагріванні до 180–200 °С таніди розкладаються з утворенням пірогалолу чи пірокатехіну, що стало основою першої емпіричної класифікації танідів. Таніди, які утворюють пірогалол при нагріванні, були віднесені до пірогалового класу, а таніди, що розкладаються з утворенням пірокатехіну, – до пірокатехінового.

Згідно з класифікацією, в основу якої покладено характер зв'язків між окремими частинами молекул танідів, їх можна поділити на конденсовані й такі, що гідролізуються. Деякі таніди мають ознаки змішаного характеру.

При якісному визначенні танідів найважливішими є такі реакції:

- утворення осаду чи мутності при змішуванні водних

розчинів танідів із золями желатину, що дає змогу виявити таніди в розчині при вмісті 0,001 %.

- утворення осаду при змішуванні танідів з алкалоїдами й деякими іншими органічними лугами;

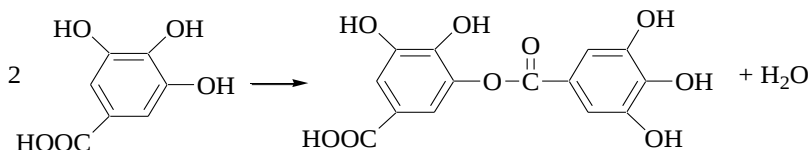
- осадження танідів йонами низки металів – кальцію, барію, алюмінію, свинцю тощо;

- забарвлювання розчинів танідів у синьо-фіолетовий чи темно-зелений колір при додаванні оксиду заліза.

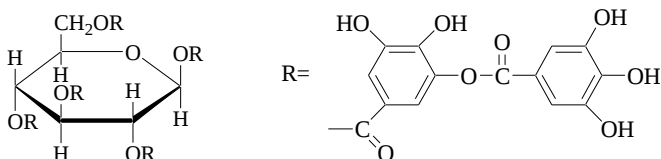
Таніди, що гідролізуються, легко гідролізуються під дією кислот, лугів і ензимів. При цьому утворюються більш прості речовини – глюкоза, багатоатомні спирти, фенолкарбонові кислоти. У молекулах танідів є естерні чи етерні зв'язки. Часто відбувається гідроліз при дії навіть теплої води. Тому в багатьох водних екстрактах таких танідів під час їх відстоювання утворюються нерозчинні осади кристалічних фенолкарбонових кислот.

Таніди, що гідролізуються звичайно поділяють на галотаніни та елаготаніни, які при гідролізі утворюють відповідно галову й елагову кислоти. Але такий поділ є недосить точним, оскільки при гідролізі всіх відомих елаготанінів отримують також галову кислоту, й навпаки, галотанінів – елагову кислоту.

Галотаніни – дубильні речовини, що є складними ефірами фенолкарбонових кислот з глюкозами чи іншими гексозами як багатоатомними спиртами. Найбільш вивченими є китайський і турецький галотаніни, а також танін, що міститься в листях сумаху. Певна частина галової кислоти в цих танінів перебуває у формі депсидів, тобто дігалової кислоти:



Китайський танін виражають формулою пентамета-дігалоїл- β -глюкози:



Припускають [17], що в турецькому таніні одна з п'яти гідроксильних груп глюкози неетерифікована, одна етерифікована метадігаловою кислотою, а решта – галовою кислотою. Дубильні речовини листя сумаху є сумішшю естерів глюкози з однією молекулою метадігалової кислоти і трьома молекулами галової кислоти й складного ефіру глюкози з двома молекулами дігалової та однією молекулою галової кислоти.

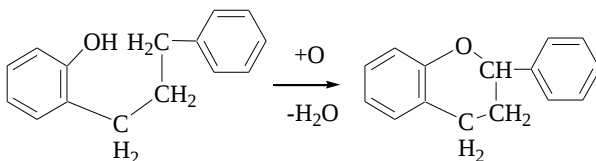
Елаготаніни – це дубильні речовини, що гідролізуються. До складу їх молекул входить елагова кислота, яка є продуктом окиснювальної конденсації метадігалової кислоти й звичайно зустрічається у виді лактону [17].

Елагова кислота мало розчинна у воді. Рослинні дубителі, що містять елагову кислоту, мають кислий характер завдяки наявності, крім гідроксильних, вільних карбоксильних груп. Розчини дубильних речовин, які містять елаготаніни, звичайно мають осад, що являють собою елагову кислоту. Гідроліз таких розчинів під дією кислот і ензимів збільшує кількість осаду й створює характерний наліт жовтого кольору на поверхні шкіри, видубленої елаговими танідами.

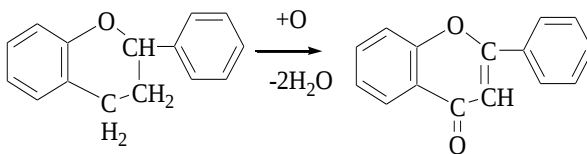
До елаготанінів відносять дубильні речовини, що містяться в таких дубильних матеріалах, як валонеї, діві-діві, а також у танідах каштана й дуба.

Конденсовані таніди відрізняються від рослинних дубильних речовин, які гідролізуються, тим, що при нагріванні з розбавленими кислотами молекули не розщеплюються, а навпаки конденсуються. Речовини, що утворюються при цьому, є флобафенами. Вони випадають у виді аморфного буровато-червоного осаду і являють собою високомолекулярні сполуки продуктів конденсації цих танідів.

Відсутність гідролізу молекул конденсованих танідів при їх кип'ятінні в присутності кислот пояснюють тим, що зв'язки між бензольними ядрами здійснюються не за типом естеру, а безпосереднім сполученням вуглецевих атомів. У молекулах конденсованих танідів особливо поширені сполуки типу дифенілпропану. В результаті окиснювальної конденсації, якщо в бензольному ядрі такої структури в ортоположенні до пропанового ланцюжка є фенольний гідроксил, може виникнути додаткове піронове ядро й утворитися флаван:



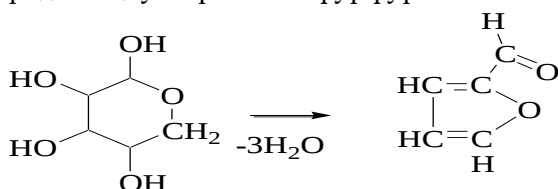
При подальшому його окисненні утворюється флаван



Різні поліоксипохідні флавана, що відомі як катехіни і флавона є найважливішими структурними елементами молекул конденсованих танідів. До складу танідів також входять різні фенольні сполуки, такі як пірокатехін, пірогалол, резорцин тощо.

До групи конденсованих дубильних речовин відносять таніди, що містяться в корі мімози, модрина та ялини, деревині квебрахо й катеху, листях і гілках гамбіра, листях чаю.

Рослинні дубильні матеріали завжди містять низку водорозчинних речовин, що не мають дубильної здатності, але переходять у водну витяжку з танідами як нетаніди. До їх складу входять: вуглеводи, рослинні білки, речовини фенольного типу, прості органічні кислоти, фарбувальні речовини, мінеральні солі тощо. З вуглеводів найчастіше зустрічаються глюкоза й пептоза. При нагріванні пептози в кислому середовищі утворюється фурфурол



Внаслідок бродіння цукристих речовин утворюються органічні кислоти – оцтова, молочна, мурашина тощо. У нетанідах в значній кількості містяться кислоти типу галової.

Цукристі й азотовмісні речовини є гарним живильним середовищем для бактерій, вони сприяють зброджуванню дубильних екстрактів, що знижує дубильну здатність танідів внаслідок їх руйнування. Мінеральні солі взаємодіють з танідами, переводять їх у нерозчинний стан (танати), і це також знижує дубильну здатність екстрактів.

В осаді розчину дубильних екстрактів у завислому стані завжди міститься певна кількість нерозчинних речовин неоднорідного складу. До них належать:

- механічні домішки у виді частинок деревини, дрібок кори та інших побічних включень;

- продукти розкладання рослинних тканин (пектинові речовини, геміцелюлоза тощо). Залежно від умов¹ ця фракція може міститися або в осаді, або в розчині;

- продукти розкладання й конденсації танідів, осад танідів, які гідролізуються, що складаються з осколків молекул танідів – елагової й галової кислот. До нерозчинних продуктів конденсації та окиснення конденсованих танідів відносять також флобафени.

За фізико-хімічними властивостями розчини рослинних дубильних речовин є проміжними між істинними й колоїдними. Залежно від зміни температури, концентрації, рН та інших чинників таніди можуть перебувати або в колоїдному, або в істинно розчинному стані. Тобто водні розчини танідів являють собою напівколоїдні системи, що перебувають у динамічній рівновазі:

істинний розчин $\leftrightarrow$ колоїдна система.

Змінюючи умови, можна отримати або гомогенну систему, що містить молекули, або гетерогенну систему, частинки якої являють собою об'єднання багатьох молекул, тобто міцели.

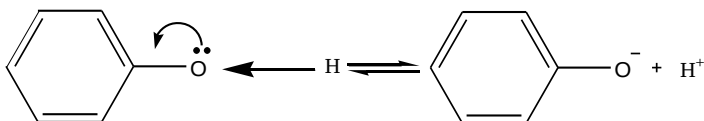
Заряд колоїдної частинки зумовлений наявністю на їх поверхні подвійного електричного шару з йонів, що виникають або внаслідок вибіркової адсорбції одного з йонів електроліту, які

¹Температури й концентрації розчину, наявності електролітів.

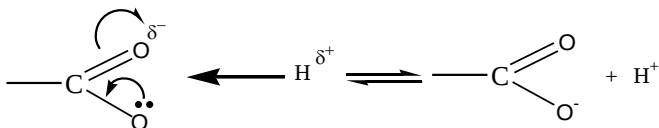
містяться в розчині, або внаслідок йонізації поверхні молекул речовини. У танідах заряд колоїдних частинок зумовлений їх йонізацією.

Усі таніди заряджені негативно, оскільки є похідними багатоатомних фенолів (фенолкарбонових кислот). Поява заряду в частинках танідів зумовлена наявністю фенольних і карбоксильних груп. Ці групи внаслідок йонізації набувають негативного заряду.

Йонізація фенольних гідроксилів пояснюється тим, що вільна пара електронів кисню взаємодіє з π -електронами бензольного кільця, зміщується в бік кільця, що призводить до зменшення електронної щільності атома кисню [38]. При цьому атом кисню, оскільки його негативний заряд зменшується, а позитивний дещо збільшується, сильніше притягує до себе електрони від атома водню з гідроксилу, внаслідок чого полегшується відщеплення водню у виді протона, тобто відбувається дисоціація



Внаслідок взаємного впливу атомів у карбоксильній групі аналогічно відбувається дисоціація з відщепленням протона від карбоксильних груп танідів:



Оскільки функціональні групи молекул танідів мають кислий характер, рослинні дубильні сполуки несуть негативний

заряд ($\text{T-OH} \leftrightarrow \text{T-O} + \text{H}$). Його величину можна встановити за швидкістю переміщення частинок в електричному полі. Значний вплив на заряд частинок, а також на інші електрохімічні властивості танідів справляють різні домішки, постійно присутні в розчині рослинних дубителів. Так, чим більше нетанідів міститься в розчині, тим нижчий електрокінетичний потенціал присутніх у ньому частинок танідів.

Додавання до розчину танідів лугу призводить до втрати колоїдних властивостей системи, оскільки в цьому разі утворюються танати T-OMe , котрі практично повністю дисоційовані на йони. Нетаніди справляють стабілізуючий вплив на частинки танідів. Про це свідчать досліди з вивчення дубильних розчинів методом діалізу, при яких через напівпроникну мембрану нетаніди проходять значно швидше, ніж таніди. У міру діалізу вихідний розчин мутніє, що підтверджує стабілізуючу дію нетанідів, які захищають частинки танідів від адсорбції та їх коагуляції. Однак, при додаванні до отриманої мутної витяжки танідів деякої кількості оцтової кислоти утворюється зовсім прозорий розчин, тобто відбувається пептизація коагуляту.

Додавання до розчинів танідів деяких органічних кислот підвищує їх агрегативну стійкість, але до певної межі, після чого введення нових порцій кислоти призводить до осадження танідів. До сполук, що підвищують агрегативну стійкість танідів і пептизують їх осад, відносять цукристі речовини, найпростіші поліфеноли, сульфоароматичні кислоти, їх солі та низка інших гідрофільних речовин.

Зворотну дію мають нейтральні солі. Додавання їх до розчинів танідів призводить, як правило, до їх коагуляції –

висолювання. При підвищенні концентрації хлориду натрію в розчині танідів кількість осаду поступово збільшується. При цьому частина танідів не коагулює навіть при доведенні концентрації хлориду натрію до стану насиченого розчину. Метод висолювання звичайно використовують для поділу танідів на кілька фракцій різного ступеня дисперсності. При додаванні до розчину танідів деякої кількості хлориду натрію в осад випадають, насамперед низькодисперсні частинки, потім середні й, нарешті, найдрібніші частинки.

Рослинні дубителі розчиняються у воді при кімнатній температурі, а при підвищенні температури – необмежено. Межу насиченості розчину при підвищенні концентрації рослинних дубителів установити неможливо. Розчин поступово перетворюється в густий сироп і, зрештою, в пасту, яка після остигання твердіє. Необмежена розчинність сухих дубильних екстрактів у воді є наслідком того, що вони є сумішами танідних фракцій і містять численні домішки нетанідів. Необмежена розчинність у воді характерна лише для танідів, що мають амфотерну будову. Але після видалення кристалізаційної води від майже нерозчинної дігалоглукози, вона легко розчинюється навіть на холоді, а потім повільно викристалізовується.

Тепловий ефект розчинення рослинних дубильних екстрактів свідчить про взаємодію танідів з водою. Така взаємодія, що відбувається за допомогою водневих зв'язків, підтверджується тим, що при охолодженні розчинів танідів до температури -20°C частина води (16–26 %) не перетворюється в лід, оскільки є водою гідратації рослинних дубильних екстрактів. Це підтверджується тим, що важко повністю відокремити зв'язаний з танідами органічний розчинник.

Визначення молекулярної маси й розміру частинок значно ускладнюється тим, що таніди полідисперсні. Крім того, в розчинах танідів міститься значна кількість нетанідів. Усе ж за допомогою різних методів² була встановлена молекулярна маса багатьох танідів. Так, середня молекулярна маса водних розчинів танідів мімози, каштана, квебрахо становить 600–950. Однак ці значення є заниженими, оскільки їх визначали в розбавлених розчинах, де таніди перебувають у неасоційованому стані. При підвищенні концентрації розчинів танідів у них утворюються асоційовані частинки, молекулярна маса яких перевищує 10 тис., а в деяких випадках досягає майже 40 тисяч.

У випадку ліофільних колоїдів, до яких належать таніди, зі збільшенням концентрації розчинів в'язкість змінюється лінійно. У таких системах з підвищенням концентрації дубильних розчинів їх в'язкість збільшується значно швидше, ніж слід було сподіватися, тобто виявляється характерна структурна в'язкість. Вона є однією з основних ознак того, що частинки колоїду зв'язують деяку кількість розчинника, тобто що таніди гідратовані. Причому більша частка води в танідах утримується їх асоційованими частинками й лише незначна частка є гідратаційною, що міцно зв'язана неасоційованими частинками.

Як зазначалося, осади в розчинах рослинних дубителів залежно від виду танідів є речовинами, що утворюються при гідролізі танідів, що гідролізуються (елагова й галова кислоти), чи коагульованими танідами й продуктами їх конденсації – флобафенами. Крім того, в осаді може міститися деяка кіль-

²Кріоскопії, ебуліоскопії, осмометрії, ультрацентрифугування та рентгеноскопії.

кість пектинових речовин й геміцелюлози, які вимиваються з дубильних матеріалів разом із танідами.

Основну масу осаду, що виділяється з розчину дубильних екстрактів, складають танідні фракції, які втратили агрегативну стійкість внаслідок асоціації частинок танідів. Рівновага між фракціями осаду й розчиненої частини рослинних дубителів дуже нестійка. Залежно від температури розчину танідів, їх концентрації й рН, кількість осаду суттєво змінюється. Підвищення температури й рН розчину дубильних екстрактів призводить до значного зменшення кількості осаду. При підвищених температурах (понад 50 °С) розчини дубильних екстрактів практично не утворюють осаду. Однак при охолодженні вони мутніють і виділяють залежно від температури різну кількість осаду. Підлужування розчинів до рН 8 може призвести до повного розчинення осадів, і навпаки, підкислювання до рН 3 зумовлює рясне випадання пластівців.

При підвищенні концентрації танідів у більшості екстрактів кількість осаду збільшується до певної межі. Подальше підвищення концентрації танідів знижує кількість осаду. Максимум утворення осаду при певній концентрації танідів пояснюється наявністю в розчині двох протилежних чинників – асоціації частинок і дії стабілізуючих домішок. Винятком є лише квебраховий екстракт, у якому в міру підвищення концентрації розчину безперервно збільшується кількість осаду.

Високий вміст осаду в дубильних розчинах призводить до значних втрат танідів і утруднює процес дублення. Тому в процесі виробництва дубильних екстрактів, а також безпосередньо перед дубленням підвищують агрегативну стійкість частинок у розчинах танідів. Зменшення осаду в розчинах

дубильних екстрактів досягається різними способами: підвищенням температури до 70 °С, розбавленням розчинів, стабілізацією цукристими речовинами, найпростішими поліадерними фенолами, ароматичними й лігносульфоновими кислотами, а також сульфитуванням.

Сульфитування, в основу якого покладено пептизуючу дію сульфоароматичних кислот, що утворюються внаслідок взаємодії сульфиту чи бісульфіту натрію з танідами при нагріванні, широко застосовується в промисловості. Вважають, що сіль сірчаної кислоти, зокрема, бісульфіт натрію зв'язується з резорциновим ядром молекул танідів [17].

Сульфогрупи утвореної сполуки, відщеплюються при нагріванні в лужному середовищі. Водночас, ще одна молекула бісульфіту може приєднуватись. При цьому частина зв'язаної сірки не відщеплюється від ароматичного ядра як в кислому, так і в лужному середовищі.

Рослинні дубильні речовини реагують із солями сірчаної кислоти так, як і найпростіші феноли. З бісульфітом реагують також складніші ароматичні сполуки. Так, при сульфитуванні лігніну група $-SO_3H$ приєднується до вуглецю, суміжного з ароматичним ядром.

Ефект сульфитування, що спричинює зменшення кількості осаду, а інколи його повне зникнення, пояснюється пептизуючою дією сульфоароматичних кислот, що утворилися в процесі реакції. Утворені сульфовані продукти діють як стабілізатори на решту осаду. Слід зважати на те, що надмірне сульфитування як за кількістю реагентів, що застосовуються, так і за тривалістю оброблення може призвести до руйнування деякої кількості танідів.

Для приготування робочого розчину екстракту з твердого рослинного дубителя у виді брил проводиться їх розчинення у циліндричному апараті вертикального типу з нержавіючої сталі. Твердий дубильний екстракт подається зі складу електроталем і після якомога повного звільнення його від пакування завантажуються через люк в апарат, попередньо заповнений водою температури 95 °С при увімкненому циркуляційному насосі. За один раз завантажують 6 т сухого дубителя. На завантажений дубильний екстракт подають з мірника розрахункову кількість сульфіту натрію, що значно прискорює процес розчинення. Примусова циркуляція з перемішуванням розчину відбувається за допомогою насоса та циркуляційної дірчатої труби, яка проходить згори до дна апарата, утворюючи там кільце. На кільцевій ділянці труби є форсунки, з яких рідина під певним тиском, що створюється насосом, фонтанує через шар дубителя та омиває його.

Отриманий дубильний розчин екстракту з концентрацією танідів 120–150 г/л зливають через штуцер у збірник. Після охолодження до необхідної температури й лабораторного контролю розчин дубителів насосом подається в барабани дубильного цеху.

2.8 Синтетичні структуруючі сполуки

Синтетичні структуруючі сполуки дають змогу частково зменшити використання танідів і зекономити деревину. Деякі синтетичні сполуки є повноцінними замінниками танідів, значно дешевші від них, тому їх можна вважати синтетичними

танідами чи синтанами³. Спільне використання синтетичних і рослинних дубителів дозволяє підвищити розчинність останніх, прискорити дифузію танідів у дерму та скоротити тривалість процесу дублення. При використанні синтетичних дубителів після хромового дублення забезпечується ефективніша, порівняно з танідами, фіксація комплексів хрому дермою, що знижує вміст хрому в стічних водах.

Застосування синтетичних дубителів спільно з рослинними має низку переваг:

синтетичні дубителі розчиняють важкорозчинні й нерозчинні рослинні дубителі, частково перетворюючи їх у таніди, що дає змогу повніше використовувати рослинні дубителі;

за допомогою синтетичних дубителів можна регулювати рН дубильних розчинів без осадження танідів;

додавання синтетичних дубителів до розчинів рослинних значно знижує в'язкість і підвищує проникність голини, тому можна застосовувати більш концентровані дубильні розчини навіть на початковій стадії процесу без можливого задублювання шкіряного напівфабрикату, що сприяє скороченню тривалості дублення;

синтетичні дубителі захищають шкіру танідного дублення від руйнівної дії мінеральних кислот і шкідливих атмосферних газів, що збільшує тривалість експлуатації шкіряних виробів.

Відомо кілька класифікацій синтетичних дубителів [17]: за сировиною, хімічною будовою і складом, шкіряно-технологічними ознаками, тощо. Найприйнятнішою є класифікація

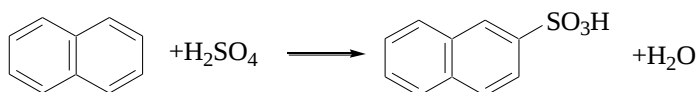
³Цей термін використовується і для позначення процесу дублення, зокрема синтанне дублення.

синтетичних дубителів за призначенням. Усі синтетичні дубителі за цією ознакою поділяються на три групи: допоміжні, дубителі-замінники й спеціалізовані.

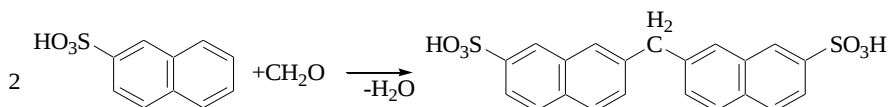
Допоміжні синтетичні дубителі широко застосовуються для підвищення розчинності рослинних екстрактів, зменшення їх частинок – диспергування, прискорення зв'язування танідів з дермою, а також на різних стадіях фарбування-жирування хромового напівфабрикату як вирівнювачі при барабанному фарбуванні тощо.

Сировиною для отримання синтетичних дубителів є такі ароматичні вуглеводні, як нафталін, антрацен, фенол тощо. Найчастіше використовуються допоміжні синтетичні дубителі на основі конденсації нафталіну з формальдегідом. Їх синтез складається з таких стадій [17]: сульфування, конденсація, нейтралізація й стандартизація. Зокрема дубитель нафталін конденсований (НК) і диспергатор дінафтілметандисульфат натрію (НФ) отримують за наступною схемою:

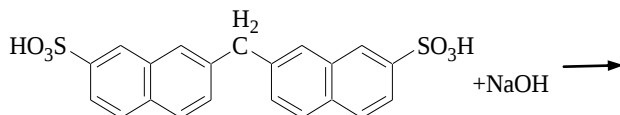
сульфування

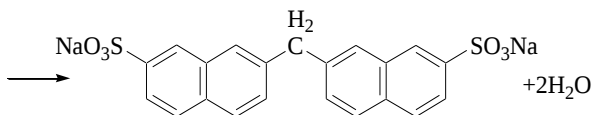


конденсація



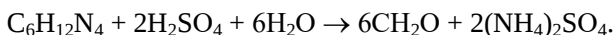
нейтралізація





Стандартизація передбачає введення в дубильні розчини різних добавок, зокрема органічних кислот, для коригування рН, захисту від дії кисню повітря, заліза тощо.

У наведеній вище реакції замість формальдегіду можна використовувати уротропін, який у кислому середовищі розкладається з виділенням формальдегіду:



Допоміжні синтетичні дубителі виготовляються у виді брил, порошкоподібному й рідкому стані. Видублені лише синтетичним дубителем НК шкіри є тонкими й ламкими, мають низькі температуру зварювання й число продубленості.

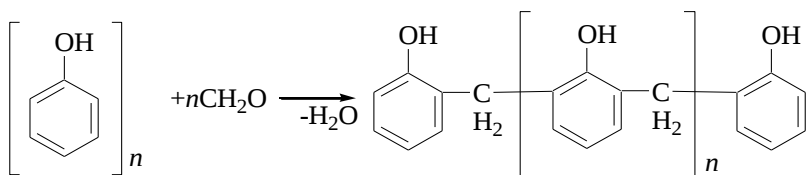
Синтетичні дубителі-замінники танідів дають змогу значно скоротити, а інколи цілком виключити використання рослинних дубителів. Вони хімічно взаємодіють з колагеном, підвищують температуру зварювання дерми до 80 °С, мають певні формувальні й наповнювальні властивості. Крім того, деякі з них здатні прискорювати процес дублення, розчиняти осад, що утворюються в рослинних дубильних розчинах, і запобігати їх бродінню та пліснявінню. Видублений ним шкірний напівфабрикат є м'яким й достатньо наповненим.

Дубителі-замінники танідів отримують, в основному, з фенольної сировини та її похідних в результаті поліконденсації з наступним сульфуванням, омега-сульфуванням поліядерних ароматичних гідроксилвмісних сполук, взаємодії фенолформ-

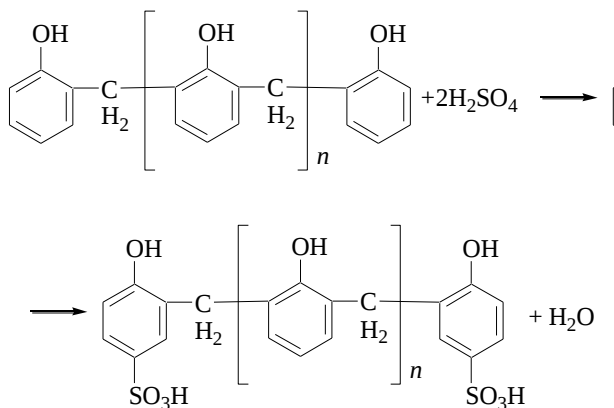
альдегідних полімерів з ароматичними сульфокислотами, диспергуванням фенолформальдегідних полімерів у лігносульфонових кислотах і резорцино-формальдегідної конденсації.

Сульфовані продукти конденсації фенолу та його похідних – це дубителі, отримані поліконденсацією монофенолів з наступними сульфуванням, нейтралізацією водним розчином аміаку й стандартизацією органічною кислотою. Їх синтезують за схемою:

поліконденсація (в присутності сірчаної кислоти)



сульфування

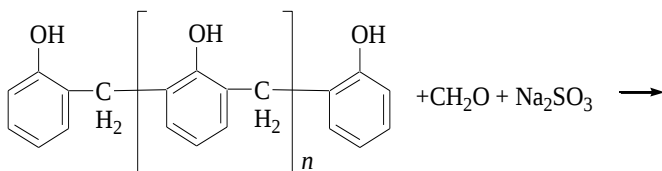


Для підвищення структуруючої й наповнювальної здатності цих дубителів, сульфований новолаковий полімер повторно конденсують з формальдегідом, частково нейтралізують аміаком і стандартизують оцтовою кислотою. При цьому утворю-

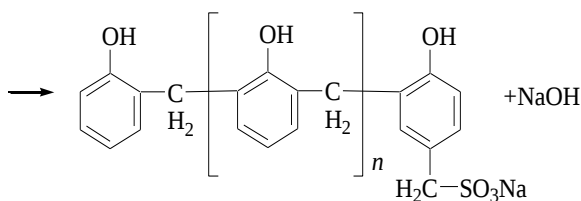
ється продукт більшої молекулярної маси зі збереженням розчинності у воді. Описаним способом отримують синтетичний дубитель № 2, що замінює до 40 % танідів. До переваг синтетичних дубителів цього типу відносять здатність прискорювати процес дублення й розчиняти осад, що утворюються в дубильних системах.

Технологічні властивості дубителів цієї групи значно вищі, ніж властивості допоміжних синтетичних дубителів. Отримана з їх використанням шкіра є м'якшою, добре наповненою, а її температура зварювання досягає 80 °С. При цьому технологічні властивості значною мірою залежать від ступеня сульфування⁴ новолакового полімеру.

Синтетичні дубителі на основі омега-сульфування можна отримати двома способами: одночасно виконують конденсацію й сульфометилювання фенолів взаємодією їх із солями сірчаної кислоти та формальдегідом; після конденсації фенолів з формальдегідом здійснюють омега-сульфування отриманого новолакового полімеру. Найчастіше застосовують другий спосіб, оскільки він дає змогу значно знизити витрати сульфуючих агентів і отримати більш однорідний продукт. Дубителі на основі омега-сульфування отримують другим способом за схемою:



⁴Зі збільшенням ступеня сульфування зменшується наповнювальна здатність і число продубленості обробленої шкіри.



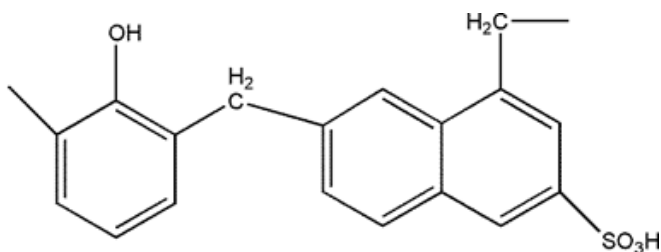
Продукт реакції нейтралізують сірчаною кислотою до рН 4,8–5,0, потім стандартизують, коригуючи рН молочною кислотою до 3,8–4,2. При підкислюванні натрієвої солі новолакового полімеру утворюється сульфокислота, у якій сульфогрупа розташована в бічному ланцюжку. Це зумовлює меншу константу дисоціації сульфокислоти, тому дубителі такого типу є менш сильними кислотами, ніж дубителі, що містять сульфогрупи безпосередньо в ароматичному ядрі.

За наведеною схемою отримують синтетичні дубителі № 5, 6, 12, ФБ-2. Вони різняться вихідною фенольною сировиною. Так, дубитель № 5 отримують зі складної технічної суміші, що містить фенол, моно- й диметильні похідні вищих фенолів, а також пірокатехін. Дубитель № 6 виробляють з однорідної сировини – синтетичного фенолу. Дубитель № 12 отримують з надполімерної й підполімерної води в результаті термічного перероблення сланців. Дубитель ФБ-2 виробляють із так званої крезолної фракції фенолів.

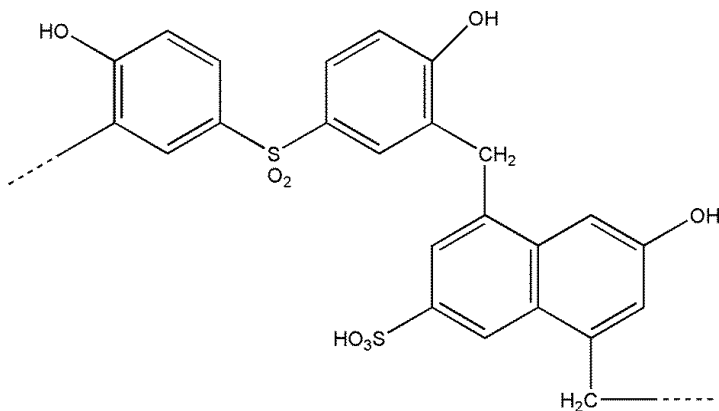
Характерною особливістю синтетичних дубителів-замінників, отриманих омега-сульфуванням, є значна їх формувальна та наповнювальна здатність. Вони знаходять широке застосування при дубленні напівфабрикату для низу взуття, а також як додублювальні матеріали у виробництві хромових шкір.

Синтетичні дубителі на основі ароматичних сульфокислот отримують в основному кополімеризацією ароматичних сульфокислот і фенольних продуктів із формальдегідом. Як фенольні продукти поряд з технічними фенолами широко використовують діоксидифенілсульфони чи інші діарилсульфони (крезол, ксиленол тощо), а як ароматичні сульфокислоти – сульфокислоти на основі β -нафтолу й нафталіну.

Технологічний процес виробництва цих дубителів складається з таких стадій: сульфування ароматичних сполук; суміщення їх з фенольними продуктами при одночасній конденсації з формальдегідом; часткова нейтралізація отриманого продукту конденсації та його стандартизація. Продукт конденсації β -нафталінсульфокислоти й синтетичного кам'яновугільного фенолу з формальдегідом, стандартизований аміаком, є синтетичним дубителем БНФ. Будову цього дубителя можна показати наступною схемою:



Значного поширення набули синтетичні дубителі, виготовлені з діоксидифенілсульфону і β -нафталінсульфокислоти. Продукт їх конденсації з формальдегідом, стандартизований аміаком, є синтетичним дубителем БНС, будову якого можна навести такою схемою:



Такі дубителі є ефективними заміниками танідів, особливо при дубленні голини для низу взуття й додублюванні хромових шкір для верху взуття. Вони надають шкірам світлого відтінку. Позитивні технологічні властивості цих синтетичних дубителів зумовлені наявністю в їх молекулах групи SO_2 , здатної взаємодіяти з колагеном дерми. Крім того, синтетичний дубитель БНС є безфенольним, а отже, не забруднює стічні води виробництва.

Синтетичні дубителі на основі лігносульфонових кислот, які є відходами целюлозопаперового виробництва, отримують диспергуванням фенолформальдегідного полімеру у лігносульфонових кислотах. При варінні целюлози сульфїтним способом в розчині сульфїту натрію, кальцію, магнію чи амонію й сірчаної кислоти з деревини в розчин разом з великою кількістю продуктів її руйнування – переходить велика кількість цукристих речовин та лігнін у виді лігносульфонових кислот і їх солей. Отриманий сульфїтцелюлозний луг після закінчення процесу використовують для виробництва спирту й дріжджів. Після таких переробок отримані концентрати

сульфітно-спиртової браги використовують безпосередньо для виробництва синтетичних дубителів.

Лігносульфонові кислоти є продуктом взаємодії лігніну із солями сірчаної кислоти й складають основну частину сульфітно-спиртової браги [17]. Лігнін як складова частина деревини є нерозчинною у воді високомолекулярною сполукою і має складну будову. Відомо, що лігнін складається із заміщених ядер бензолу, тобто на відміну від целюлози має ароматичну природу. Основним елементом структури лігніну є похідні фенілпропану, що містять в ароматичному ядрі та бічних ланцюжках різні замітники (спиртові, кетонні, альдегідні групи тощо).

Лігносульфонові кислоти міцно зв'язані з деревиною і в результаті кислотного гідролізу переходять у розчинний стан у кінці варіння целюлози. Лігносульфонові кислоти – полідисперсні сполуки. У їх розчинах є частинки з молекулярною масою 1000–20000.

Як і багато інших сульфоароматичних сполук, лігносульфонові кислоти та їх солі є ПАР. З фізико-хімічних властивостей заслуговує на увагу їх висока стабільність. Додавання до них кислот і нейтральних солей навіть у великих кількостях не виявляє значного впливу на стійкість їх розчинів, тоді як додавання електролітів у таких кількостях до розчинів рослинних екстрактів викликає коагуляцію й осадження танідів. Крім того, лігносульфонові кислоти мають здатність незворотно зв'язуватися з колагеном і дещо наповнювати шкіру. Ці позитивні властивості лігносульфонових кислот дають змогу використовувати концентрати сульфітно-спиртової браги для отримання синтетичних дубителів – заміників танідів.

Дубителі на основі фенолформальдегідних полімерів і лігносульфонових кислот найперспективніші в економічному відношенні, тому що кількість дубильних речовин у них відповідає сумарному вмісту їх у фенолах і лігносульфонових кислотах.

На основі лігносульфонових кислот і продуктів конденсації фенолів та їх похідних випускають дубителі № 1М, 3, 9, СЛС, СПС. Для отримання синтетичного дубителя № 1М як сировину використовують діоксидифенілсульфон і концентрат сульфітно-дріжджової браги. Діоксидифенілсульфон піддають глибокій двоступеневій конденсації з формальдегідом. Отриманий продукт поліконденсації диспергують у концентраті сульфітно-дріжджової браги. Він належить до малотоксичних продуктів і використовується у виробництві шкір для низу взуття та юхти.

Вихідним продуктом для отримання синтетичного дубителя № 3 є феноли. Їх конденсують з формальдегідом у лужному середовищі, змішують з необхідною кількістю сульфітно-спиртової браги, потім знову конденсують із формальдегідом. Утворений продукт висолюють насиченим розчином сульфіту амонію в присутності сірчаної кислоти. Аналогічно отримують синтетичний дубитель СЛС, але як вихідну сировину при цьому використовують діоксидифенілсульфон. Слід відзначити, що ці дубителі не виявляють диспергуючої здатності.

Для синтезу дубителя СПС сульфітно-спиртову брагу змішують із фенолами й виконують спільну їх конденсацію з формальдегідом. Продукт конденсації диспергують при нагріванні в додатковій кількості сульфітно-спиртової браги для переведення його у водорозчинний стан. Отриманий дубитель

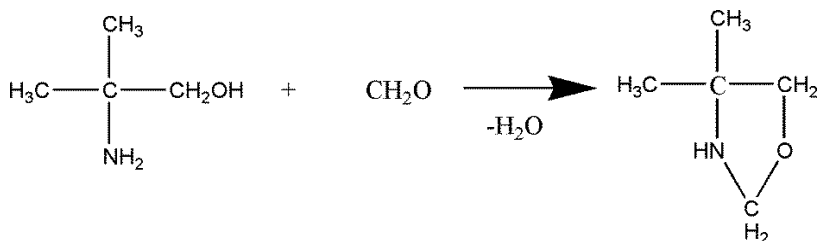
використовується у виробництві юхти, рантових і лимарно-сідельних шкір зі шкур великої рогатої худоби (ВРХ), дає можливість замінити до 50 % танідів. Його рекомендується також застосовувати з дубильними сполуками цирконію й титану.

При синтезі дубителя № 9 виконують спільну конденсацію концентрату сульфїтно-дріжджової браги й діоксидифенілсульфону з формальдегідом. Отриманий продукт диспергують конденсованою нафталінсульфокислотою й частково нейтралізують карбонатом натрію. Застосовують при дубленні шкір для низу взуття світлих відтінків та наповнювання напівфабрикату хромового дублення.

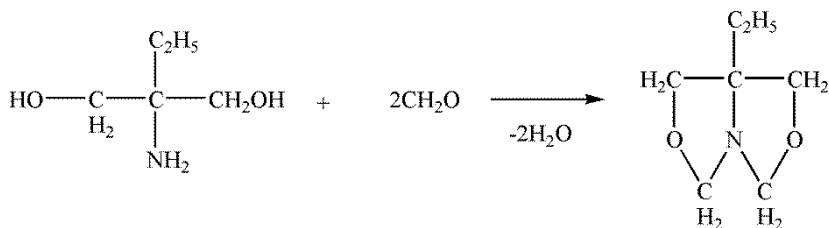
Синтетичні дубителі, що не мають сульфогруп, виробляють з поліатомних фенолів, здебільшого як сировину використовують резорцин. За хімічною природою вони найбільш близькі до натуральних дубильних екстрактів. Висока розчинність резорцину забезпечує отримання водорозчинних дубильних речовин без введення сульфогруп. Для отримання дубителів на основі резорцину як альдегід використовують формальдегід, ацетальдегід, фурфурол тощо. Такі синтетичні дубителі є аморфними, добре розчинними у воді сполуками з відмінними дубильними властивостями. У цьому відношенні їх технологічні показники вищі від натуральних екстрактів. Зокрема, шкіра, видублена з використанням резорцинфурфуролового синтетичного дубителя, є гнучкою, міцною й має температуру зварювання 97 °С.

Синтетичні дубителі на основі аміносполук відомі під назвою оксазолідинів є гетероциклічними похідними. Їх отримують в результаті взаємодії аміносполук з альдегідами [17].

Оксазолідин I отримують взаємодією 2-аміно-2-метил-1-пропанолу з формальдегідом за схемою:



Оксазолідин II отримують взаємодією 2-аміно-2-етил-1,3-пропандіолу з формальдегідом, узятих у мольному співвідношенні 1 : 2 за схемою:



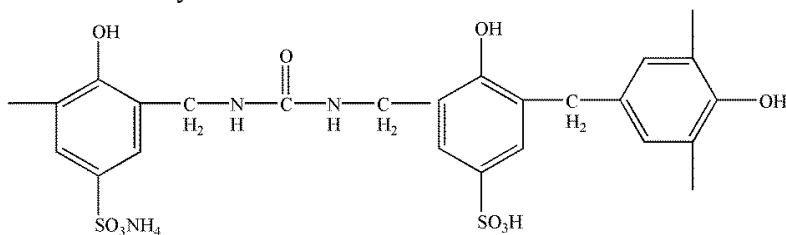
Залежно від умов синтезу (рН, температури, концентрації) шкіра, оброблена цими синтетичними дубителями, може мати температуру зварювання понад 80 °С. Основні аналітичні показники деяких синтетичних дубителів-замінників танідів наведено в таблиці 2.3.

Синтетичні дубителі спеціального призначення включають такі дубителі, які мають поряд з дубильними також специфічні властивості, зокрема відбілювальні, жирувальні, фарбувальні або фіксувальні. Вони здатні взаємодіяти з аніоноактивними сполуками в шкірі: барвниками, танідами, жирувальними матеріалами тощо.

**Таблиця 2.3 – Аналітичні характеристики
синтетичних дубителів-замінників танідів**

Показник	БНС	БНФ	Дубитель				
			СПС	№ 1М	№2	№ 12	№ 6
Вміст, % сухої маси:							
дубильних, не менше	62	57	48,5	49	56	58	51
нерозчинних, не більше	0,5	0,5	0,5	2,5	0,5	0,0	0,5
золи, не більше	2	1	5	9	0,8	–	28
води, не більше	20	17	24	20	14	24	25
Доброякісність, %	60	60	55	57	61	60	60

Білі синтетичні дубителі здатні надавати поверхні напівфабрикату світлостійкого білою кольору. Для підвищення стійкості дубителя до окиснення в процесі синтезу в його молекулу вводять замінники чи між'ядерні місточки, що знижують рухомість π -електронів. Способи отримання таких дубителів з фенольної сировини ґрунтуються на її сульфуванні, подальшій конденсації із сечовиною й формальдегідом. Типовим представником є синтетичний дубитель НБ. Його отримують карбамідною поліконденсацією фенолсульфокислоти з формальдегідом і сечовиною та нейтралізують аміаком. Синтетичний дубитель НБ можна навести такою схемою:



Між'ядерні карбамідні групи, що розташовані між сульфо-фенольними залишками, забезпечують стійкість забарвлення

до впливу світла. Синтетичний дубитель НБ випускають у виді брил. Його розчини безбарвні й прозорі. При взаємодії з напівфабрикатом він глибоко й швидко дифундує в нього, добре наповнює його периферійні ділянки і вибілює поверхню.

Однак, для отримання білих шкір найперспективнішими є синтетичні полімери на основі аміносполук, тому що вони найменше схильні до окиснювальних процесів. Спільною конденсацією сечовини, уротропіну⁵ і синтетичного дубителя НК отримують дубитель СДН. З метою підсилення освітлювального й наповнювального ефектів до продукту реакції додають оксид титану (IV) [20] чи оптичні відбілювачі.

Найвищі відбілювальні й наповнювальні ефекти досягаються при використанні аміносполук на основі меламіну. Це пояснюється тим, що меламіноформальдегідні полімери містять триазинові кільця, а більша частіша відомих відбілювальних речовин належить до стильбентриазинових⁶ похідних. Представником такого синтетичного дубителя є порошкоподібний препарат БМФ-1, отриманий на основі олігомерної меламіноформальдегідної сполуки і відбілювача – білофору КБ.

Жирувальні синтетичні дубители мають одночасно жирувальний і дубильний ефекти. Жирувального ефекту синтетичному дубителю надають введенням у його молекули вуглеводневих ланцюжків. Подібні сполуки можна розглядати як олігомери, до складу яких входять феноли і залишки насичених кислот.

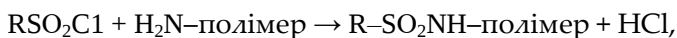
⁵При взаємодії утворюється сечовиноформальдегідний полімер.

⁶Стильбен – симетричний дифенілетилен.

Фіксацію насичених кислот розглядають як своєрідний процес жирування, при якому жирувальний матеріал рівномірно розподіляється на структурних елементах напівфабрикату і зв'язується колагеном дерми, внаслідок чого значно підвищується ефект змазування. Зокрема, до таких синтетичних дубителів відносяться ДЖ, ДЖО, ДЖС, ПЖС.

Дубитель ДЖ отримують із натуральних жирів – риб'ячого чи кашалотового, фенольного сульфату натрію і формаліну; дубитель ДЖО – з окисненого ізопарафіну, формальдегіду і сульфату натрію; дубитель ДЖС – із синтетичних насичених кислот фракції C_{10-16} і фенольної сполуки діоксифенілсульфону⁷. Отриманий продукт диспергують у сульфітно-спиртовій бразі та нейтралізують гідроксидом натрію до рН 3,8–4,2. Слід відзначити, що недоліком дубителів ДЖ і ДЖО є присутність летючих фенолів, які забруднюють навколишнє середовище.

Поліфункціональний синтетичний дубитель ПЖС має дубильні, наповнювальні та жирувальні властивості. Цей дубитель є продуктом взаємодії алкілсульфохлориду з сечовиноформальдегідним полімером.



де $R = C_nH_{2n+1}$; $n = 12\text{--}18$.

Дубитель ПЖС сприяє підвищенню товщини шкіри. Більш пластичні й м'які шкіри можна отримати при значному скороченні витрат жирувальних матеріалів.

⁷Спочатку поліконденсацією діоксифенілсульфону з формальдегідом у лужному середовищі, а далі – конденсацією в присутності синтетичних насичених кислот.

Фарбувальні дубителі можна синтезувати кількома способами [17]:

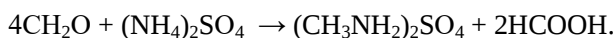
- реакцією конденсації синтетичних дубителів з барвниками в присутності зв'язуючого реагенту⁸;
- сполученням барвників із синтетичними полімерами без зв'язуючого реагенту;
- взаємодією дубильних сполук з ароматичними лугами, що містять азогрупу;
- окисненням резорцин- чи пірокатехінформальдегідних полімерів;
- конденсацією металовмісних органічних компонентів з фенолами і формальдегідом.

Найперспективнішими є металовмісні синтетичні дубителі, які мають фарбувальні властивості. Їх отримують синтезом без застосування готових барвників чи дубителів. Метал, введений до складу дубителя, не лише поглиблює колір, а й підвищує його світлостійкість і стійкість до сухого та мокрого тертя. Залежно від природи солі металу, що застосовується в процесі синтезу, можна отримати дубителі різних кольорів.

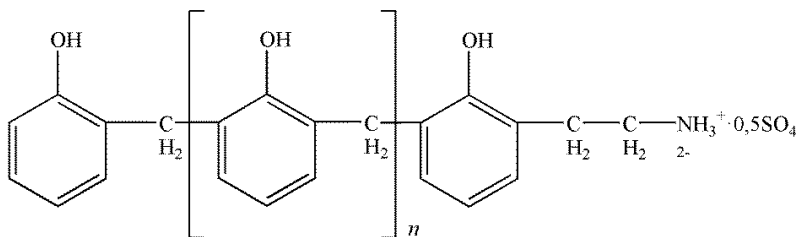
Фарбувальні синтетичні дубителі отримують поліконденсацією металокомплексу 1-нітрозо-2-нафтолсульфокислоти з фенолом за допомогою формальдегіду. Колір дубителя визначається типом металокомплексу. Зокрема, металокомплексний зелений МЗ містить комплекс заліза (II), металокомплексні коричневі МК і МО – відповідно кобальту (II) і хрому (III).

⁸Альдегіду, уротропіну, метилольних похідних сечовини, меламіну, диціандіаміду.

Фіксувальні синтетичні дубителі являють собою сполуки катіонного типу – ароматичні чи аліфатичні аміни. Принцип їх взаємодії полягає в утворенні нерозчинних солей з речовинами аніонного типу, які необхідно зафіксувати в шкіряному напівфабрикаті. Фіксувальні дубителі отримують конденсацією фенолу чи його похідних з формальдегідом в присутності сульфату амонію. Спочатку формальдегід реагує з сульфатом амонію з утворенням сульфатметиламіну:



Одночасно фенол конденсується з формальдегідом, утворюючи новолаковий полімер. Після її взаємодії з сульфатом метиламіну утворюється фіксувальний дубитель катіонного типу:



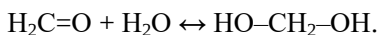
За такою схемою отримують фіксатор Ф. Заміна в цій схемі фенолу на диціандіамід дає змогу синтезувати фіксатор білий Б. Це біла прозора рідина, яка освітлює шкіру, знижує вологовміст, підвищує зносостійкість шкіри для низу взуття, зменшує в ній кількість органічних речовин, що вимиваються водою. Ці фіксатори застосовуються для закріплення незв'язаних танідів, дубильних сполук цирконію, барвників, жирувальних речовин тощо.

2.9 Низькомолекулярні структуруючі сполуки

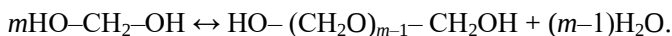
До низькомолекулярних структуруючих сполук належать, в основному, сполуки аліфатичного ряду – альдегіди і деякі види жирів морських тварин. Їх також називають дубильними чи замшувальними жирами, що виявляють дубильні властивості. Серед різних дубильних речовин найпростішу будову і найменшу молекулярну масу має формальдегід. Слід зауважити, що альдегідне дублення в чистому виді не знайшло широкого практичного застосування, хоча воно має значний практичний інтерес. Зокрема, комбінуванням альдегідного дублення з іншими видами дублення можна підвищити властивості та якість шкір різних видів.

Дубильні властивості мають альдегіди аліфатичного ряду. Найактивніші альдегіди цього ряду здатні підвищувати температуру зварювання голини до, °C: формальдегід – 90, глутаровий альдегід – 83, акролеїн – 82, кротоновий альдегід – 79, ацетальдегід і гліоксаль – 78. Найширше практичне застосування знайшли формальдегід та глутаровий альдегід.

Формальдегід чи мурашиний альдегід отримують окисненням парів метилового спирту, при цьому як побічний продукт утворюється також мурашина кислота. Тому в технічному формальдегіді завжди у виді домішки присутня невелика кількість цієї сполуки. Формальдегід – це газ з різким неприємним запахом, що перетворюється в рідину при атмосферному тиску лише за температури -21°C , а замерзає при -92°C . У газоподібному стані молекули формальдегіду не асоційовані й не гідратовані. З водою він утворює гідрати:

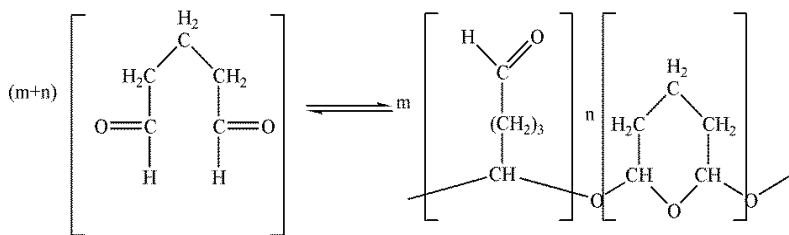


Незважаючи на утворення гідрату, карбонільна група розчиненого формальдегіду повністю зберігає реакційну здатність, яка насамперед виявляється в схильності до полімеризації. Для дублення звичайно використовують формалін – 40 % водний розчин формальдегіду. Під час зберігання, особливо за низьких температур, гідратовані молекули формальдегіду утворюють поліоксиметилени:



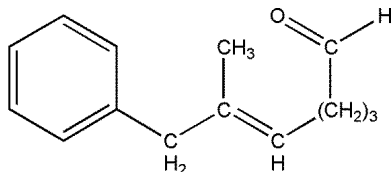
Найпростіші поліоксиметилени, до складу яких входить не більше восьми молекул формальдегіду, добре розчиняються у воді. Вони завжди присутні в прозорих водних розчинах формальдегіду. Такий розчин поступово мутніє, і в нього випадає білий осад продукту полімеризації з довшим ланцюгом – параформальдегід чи параформ, що містить до 100 молекул формальдегіду. Максимальна кількість параформу випадає за рН 4.

Глутаровий альдегід – це біфункціональний альдегід з різким неприємним запахом. У чистому виді це рідина з температурою кипіння 187–189 °С. Звичайно, випускається 25 %, рідше 50 % концентрації, оскільки при більш високій концентрації збільшується його схильність до полімеризації. При дуже високій концентрації в розчинах глутарового альдегіду відбувається циклополімеризація з утворенням полімерів:



де $m \ll n$.

Полімеризації сприяє підвищення температури. Утворені полімери розчинні в органічних розчинниках (бензолі, хлороформі, діоксані, етері, тетрагідрофурані тощо). У концентрованих розчинах глутарового альдегіду також присутня полімерна фракція, яка не розчиняється в органічних розчинниках. Основними складовими в розчині глутарового альдегіду є ненасичені альдегіди. Продукти їх конденсації утворюють сполуки циклічного типу:



Компанія BASF (Німеччина) на основі глутарового альдегіду випускає низку дубителів марки Релутан для виробництва м'якої шкіри, стійкої до прання і дії поту. Ці дубителі успішно можуть використовуватись при:

- попередньому дубленні та додублюванні напівфабрикату рослинного дублення;
- додублюванні хромового напівфабрикату;
- отриманні напівфабрикату «wet-white» на стадії дублення, але вони не використовуються для білої шкіри на стадії фарбувально-жирувальних процесів, оскільки утворюють жов-

туватий відтінок;

- виробництві шкіри із штучною стяжкою;
- виробництві замші та вторинного жирового дублення.

Дубителі марки Релутан рекомендують для оброблення напівфабрикату всіх видів.

Дубильні жири широко застосовуються у виробництві замші. Дубильні властивості мають лише жири морських тварин і риб – ворвані. До них належать:

- рідка частина сала морських тварин – тюленів, дельфінів та інших;
- жири, що витоплюються з печінки тріски, акул, пікши тощо;
- риб'ячі жири з туш риб чи окремих їх частин.

За хімічною будовою ворвані, як і решта натуральних жирів, є естерами – тригліцеридами нерозгалужених жирних кислот. Для жирового дублення придатні лише жири, що мають у структурі ненасичені радикали, молекулярні ланцюжки яких складаються з 14–22 атомів вуглецю. Типовими ненасиченими кислотами, що входять до складу ворвані, є олеїнова, лінолева, ліноленова, арахідонова та клупаноденова. Кількість подвійних зв'язків у них збільшується від одного в олеїновій до п'яти в клупаноденовій кислотах. Оптимальну дубильну здатність має та ворвань, йодне число якої не нижче 140.

Однак дубильні властивості ворвані виявляються лише внаслідок автоокиснення. Згідно із сучасними уявленнями автоокиснення жирів молекулярним киснем відбувається так, що молекули кисню приєднуються до вуглеводневих радикалів, утворених внаслідок відщеплення атомів водню під впливом кисню від метиленових груп.

При автоокисненні найбільшого впливу кисню зазнають не подвійні зв'язки, а метиленові групи жирних кислот, розташовані поряд із подвійним зв'язком. Вільні радикали, у яких вільний ступінь окиснення має один із атомів кисню пероксидної групи, відзначаються високою активністю. При зіткненні з вуглеводневими радикалами жирних кислот інших молекул гліцеридів вільні пероксидні радикали стабілізуються, відокремлюючи від них атоми водню.

В результаті цього утворюються досить стабільні речовини – гідропероксиди і нові вільні радикали. Гідропероксидні сполуки можуть утворювати циклічні пероксиди.

Такі циклічні пероксиди вуглеводнів дуже нестійкі через наявність у них атому водню з вільним ступенем окиснення, розташованого поряд з пероксидним кільцем. Тому вони легко розпадаються з утворенням альдегідів. Крім того, гідропероксиди є ефективними окиснювачами. При взаємодії їх з подвійними зв'язками радикалів ненасичених жирних кислот утворюються епоксидні сполуки [17], які мають велике значення в процесі жирового дублення.

Автоокиснення ворваней можна значно прискорити, якщо до них додати сполуки металів змінного ступеня окиснення. До таких сполук відносять розчинні в жирах жирнокислі чи нафтенокислі солі кобальту чи марганцю. Слід відзначити, що розчинні у жирах солі металів змінного ступеню окиснення є насамперед ініціаторами вільних радикалів, що розпочинають ланцюжки окиснення. Тоді сполуки металів широко використовуються для жирового дублення.

2.10 Синтетичні полімери

Із водорозчинних полімерів, які широко використовуються у виробництві шкіри, особливо при подублюванні та наповнюванні, відомі головним чином амінополімери – продукти конденсації аліфатичних і гетероциклічних азотовмісних сполук (сечовина, меламін, диціандіамід) з формальдегідом. Амінополімери бувають двох видів [17]:

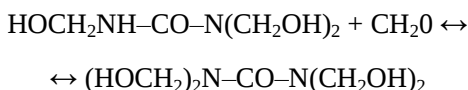
- мономери чи продукти неповної конденсації – метилольні похідні сечовини, меламіну та їх модифікованих похідних, які під впливом кислих каталізаторів легко конденсуються й переходять у водонерозчинний стан;

- повністю сконденсовані полімери – диціандіамідні та їх модифіковані похідні, які мають катіонні та аніонні властивості; це дає змогу перевести їх у водонерозчинний стан при взаємодії з кислотами й протилежно зарядженими сполуками, такими як таніди, синтетичні дубителі, ПАР тощо.

Реакції взаємодії з формальдегідом таких сполук, як сечовина, меламін і диціандіамід, у молекулах яких є групи амінного типу, характеризуються певними закономірностями. Ці реакції перебігають у кілька стадій. Їх напрям залежить від температури, рН, концентрації реагентів тощо. Першою стадією реакції є приєднання формальдегіду до амідної групи з утворенням метилольних похідних. На другій стадії метилольні похідні у відповідних умовах взаємодіють між собою, утворюючи лінійні полімери високого ступеня поліконденсації. При підвищенні температури, зниженні рН чи одночасній їх зміні може відбуватися подальша поліконденсація,

що призводить до виникнення просторових структур – зшивання та отвердіння.

Сечовиноформальдегідні полімери отримують конденсацією сечовини з формальдегідом. На першій стадії реакції утворюються оксиметиленові чи метилольні групи. Сечовина або карбамід має чотири реакційноздатні атоми водню і теоретично може приєднати стільки ж молекул формальдегіду, утворюючи постадійно тетраметричні сполуки:



Ці реакції в присутності води зворотні й перебігають до встановлення рівноваги. При подальшій конденсації метилольних похідних сечовини в кислому середовищі утворюються сечовиноформальдегідні полімери:

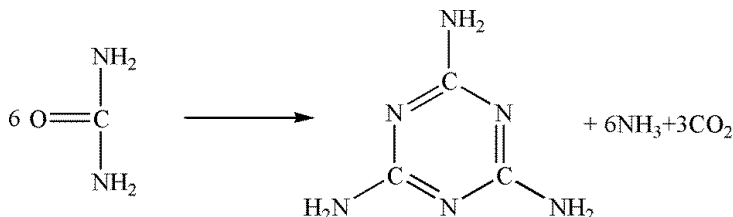
з монометилосечовини – полімер лінійної будови;

з ді-, три-, тетраметилосечовини – тривимірні просторові полімери.

У шкіряній промисловості звичайно застосовують диметилосечовину чи її модифіковані похідні. При отвердінні полімеру виділяються вода і формальдегід з утворенням метиленових і етерних зв'язків.

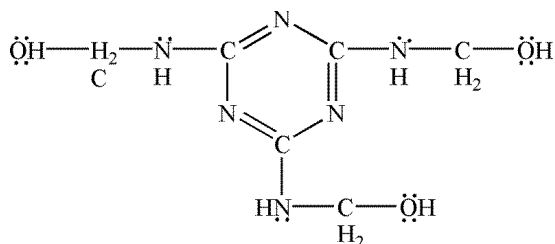
Відомий карбамідноуротропіновий реагент – кислотний сечовиноуротропіновий (КСУ). При додаванні уротропіну до суміші кислот (сірчаної і оцтової) він розкладається й переходить у формальдегід, який взаємодіє з сечовиною, утворюючи її метилольні похідні, що конденсуються з утворенням сечовиноформальдегідного полімеру.

Меламіноформальдегідні полімери отримують поліконденсацією меламіну з формальдегідом. Меламін отримують із сечовини за схемою:

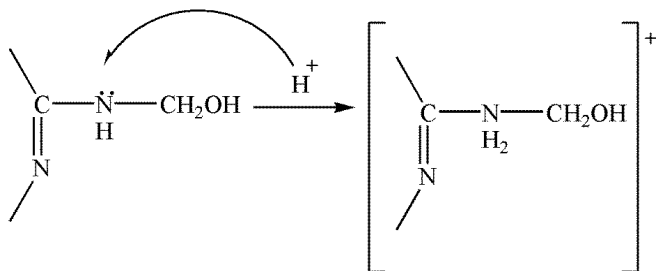


Меламін подібно до сечовини реагує з формальдегідом у слабколужному середовищі з утворенням метилових сполук, починаючи з монометилмеламіну й закінчуючи гексаметилмеламіном. Метилові похідні меламіну, як і метилосечовину, можна вважати мономерами меламіноформальдегідного полімеру. Процес їх поліконденсації в кислому середовищі аналогічний процесу поліконденсації метилосечовини. Однак поліконденсація метилмеламіна може перебігати в менш кислому середовищі за pH 4–5 порівняно з метилосечовиною (pH 2–3), що технологічно вигідніше.

Метилові похідні меламіну заряджені негативно, що пояснюється підвищеною електронною щільністю метилових груп біля атомів азоту й кисню у триметилмеламіні:



Метилольні похідні мелаїіну та їх кінцевий продукт – водонерозчинний полімер – в процесі підкислювання набувають позитивного заряду, що пояснюється утворенням комплексних сполук катіонного типу за схемою:



Здатність метилольних похідних мелаїіну змінювати свій заряд залежно від рН середовища використовують на практиці. Вони добре суміщуються з аніоноактивними сполуками⁹. Метилольні сполуки мелаїіну після дифузії в дерму та наступного підкислювання набувають позитивного заряду і зв'язують аніоноактивні сполуки в структурі шкіряного напівфабрикату.

У шкіряній промисловості з метилольних похідних найчастіше застосовуються триметилолмелаїін і його похідні. Решта метилольних похідних мелаїіну не може використовуватись оскільки:

- при молярних співвідношеннях мелаїін : формальдегід (М : Ф) = 1 : 1 і 1 : 2 кількість формальдегіду недостатня для зв'язування мелаїіну;

- при збільшенні молярного співвідношення М : Ф до 1 : 4, й вище отримуються надто реакційноздатні та нестабільні продукти із залишками вільного формальдегіду;

⁹Танідами, синтетичними дубителями, барвниками тощо.

– зі збільшенням молярного співвідношення $M : \Phi$ зменшуються катіонні властивості метилолмеламінів й вони втрачають здатність фіксувати аніоноактивні речовини.

Диціандіамідформальдегідні (диціандіамідні) ДДА-полімери отримують поліконденсацією ДДА з формальдегідом. ДДА-ціангуанідін – полімеризацією ціанаміду при нагріванні [17].

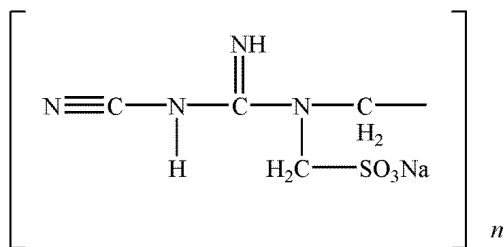
Молекула ДДА має аміно-, іміно- і ціангрупи, простий, подвійний і потрійний зв'язки, амфотерні властивості та існує в двох ізомерних формах.

Реакція поліконденсації ДДА з формальдегідом перебігає в три стадії: утворення розчинних метилольних сполук, отримання водонерозчинного проміжного полімеру та перехід цього продукту знову у водорозчинний стан.

ДДА-полімери, що застосовуються у виробництві шкір, бувають катіонного і аніонного типу і мають молекулярну масу 2000–7000. Катіонні ДДА-полімери отримують при молярному співвідношенні ДДА і формальдегіду 1,0 : 3,6–1,0 : 4,5.

Водні розчини катіонних ДДА-полімерів нестійкі, при зберіганні переходять у гель, а під впливом кислот, кислих і нейтральних солей випадають в осад. Тому вони випускаються у порошкоподібному виді.

Аніонні ДДА-полімери отримують конденсацією ДДА з формальдегідом у присутності бісульфіту натрію. В міру збільшення кількості сульфогруп, введених у молекулу полімеру, їх катіонні властивості поступово слабшають і після закінчення синтезу набувають аніонного характеру. У немодифікованому виді їх можна навести так:



Аніонні ДДА-полімери мають деякі переваги перед катіонними:

- стійкі до дії нейтральних солей і лугів, що дає змогу використовувати сумісне оброблення;
- завдяки значній стабільності їх можна використовувати у водних розчинах;
- їх можна модифікувати різними органічними сполуками, що в більшій мірі підвищує стабільність водних розчинів, спрощує і значно скорочує процес синтезу, дає змогу знизити межу вибухонебезпечності, а отже, отримати порошкоподібні полімери в розпилювальній сушарці.

2.11 Сульфітцелюлозний екстракт

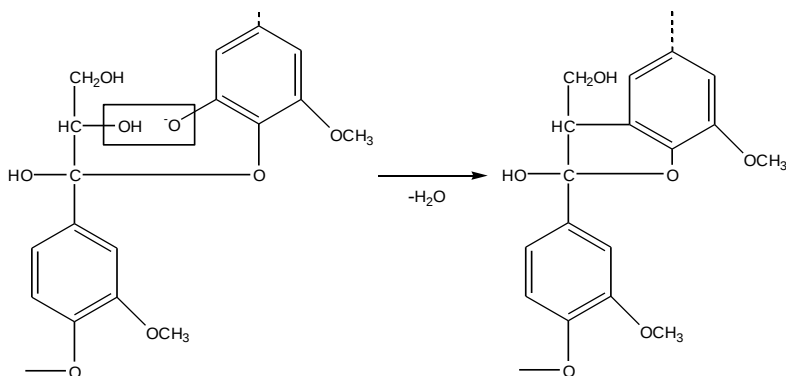
Основним компонентом сульфітцелюлозного екстракту, який отримують при делігніфікації деревини, є лігносульфоновна кислота. Найчастіше підлягає обробленню деревина ялини, суха речовина якої містить, мас. %: целюлози – 43, геміцелюлози – 24, лігніну – 28. Решту складає зола, полімер, жири тощо. Нерозчинний у воді лігнін у процесі оброблення подрібненої деревини бісульфітом кальцію чи іншого металу при надлишку сірчаної кислоти переходить у розчин, який є

лугом, незважаючи на його кисле середовище. У ньому міститься 48–56 % сухих речовин деревини.

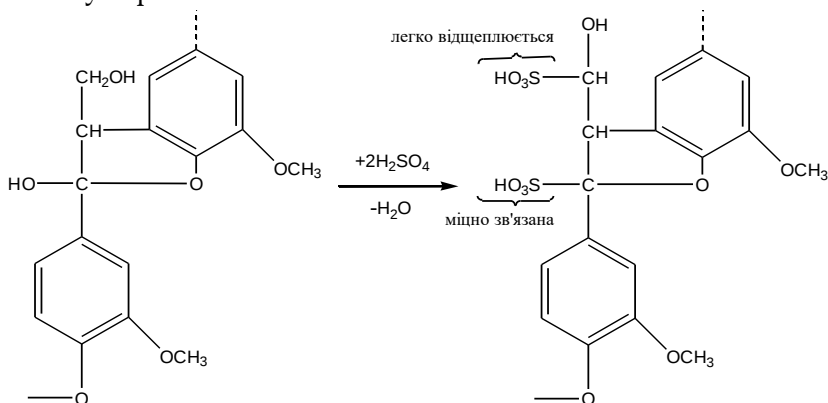
Кількість лігносульфонової кислоти залежно від умов варіння целюлози змінюється в межах 30–50 % сухого залишку. Її концентрація зростає зі збільшенням тривалості варіння. Луг після варіння м'якої целюлози добре очищеної від супроводжувальних речовин має підвищений вміст лігносульфонової кислоти. У цьому разі процес ведуть в присутності якомога більшої кількості вільної сірчаної кислоти (до 8–10 %) і мінімальної кількості бісульфіту (1,3–1,8 % SO_2) у виді сполуки $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$.

Крім лігносульфонової кислоти, в сульфітному лузі міститься близько 20 % цукристих речовин, із яких 67 % зброджуваних, до 10 % неорганічних солей, в основному сірчаної кислоти, тощо. Вміст в лугах, мас. % сухої маси залишку: оксиду кальцію – 5,0–6,5, загальна кількість сірки – 4,0–8,0, оксиду заліза – 0,4–1,2. Після перетворення в спирт зброджуваних гекозних речовин і відгонки спирту залишається сульфітно-спиртова брага.

Сировиною для отримання сульфітцелюлозного екстракту є сульфітний луг чи сульфітно-спиртова брага. При сульфітному варінні целюлози в кислому середовищі лігнін, що є похідною фенілпропану, містить в ароматичних ядрах і бічних ланцюжках різні замінники, здатний утворювати фуранові цикли:



Ця схема показує, що атоми водню в бензольних ядрах фенілпропану замінені в орто- й пароположенні відповідно на групи $-\text{OCH}_3$ та $-\text{OH}$, а в бічному ланцюжку – на спиртові. У структурі лігносульфонової кислоти сульфогрупи примикають до перших вуглецевих атомів пропанового бічного ланцюжка. Крім того, утворюються нестійкі зв'язки альдегід-бісульфітної сполуки з альдегідними групами лігніну. Реакцію утворення лігносульфонової кислоти можна навести схемою:



З наведеної схеми видно, що сульфогрупи в структурі лігносульфонової кислоти розташовані не в ароматичному ядрі як у молекулах продуктів сульфування вуглеводнів, а у бічному лан-

цюжку. Константа дисоціації таких сульфогруп нижча, ніж сульфогруп у молекулах допоміжних сульфосинтетичних дубителів.

Лігносульфонова кислота не є монодисперсною сполукою. В її розчинах завжди є частинки різної молекулярної маси 1–20 тис. при середніх значеннях 4–7 тис. Часткове осадження частинок цієї кислоти відбувається при $\text{pH} < 1$. Висока агрегативна стійкість лігносульфонової кислоти пояснюється наявністю в її структурі сильно сольватованих сульфогруп. Однак для коагуляції частинок в розчинах лігносульфонової кислоти, як і для осадження танідів, можна використовувати висолювання за допомогою різних нейтральних електролітів. При цьому кількість коагулянту поступово зростає з підвищенням концентрації солей і досягає в насиченому розчині хлориду натрію 20–40 % сумарної кількості лігносульфонової кислоти.

При виробництві сульфїтцелюлозного екстракту сульфїтний луг чи сульфїтно-спиртову брагу звільняють від більшої частини йонів кальцію (іноді й заліза). Отриманий розчин концентрують випаровуванням і висушуванням при підвищеній температурі. При цьому одночасно зменшується вміст в екстракті вільної й слабо зв'язаної сірчаної кислоти.

Для видалення з луку чи браги йонів кальцію найчастіше використовують такі способи:

- осадження нерозчинних солей кальцію – гіпсу сірчаною кислотою, сульфатом натрію чи амонію;
- осадження вуглекислого кальцію карбонатом натрію.

Сульфїтцелюлозні екстракти, як і сульфїтні луки, крім лігносульфонової кислоти, містять неорганічні речовини, вуглеводні, органічні кислоти тощо. Залежно від способу отримання вміст у них речовин, що сорбуються голинним порошком, може змінюватися в межах 33–43 %, а оксиду кальцію – 0,2–8,1 %.

З ВЗАЄМОДІЯ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ З МІНЕРАЛЬНИМИ РЕАГЕНТАМИ

Мінеральне дублення колагену шкіур тварин стало використовуватись значно пізніше за органічне, але з часом воно стало основним видом дублення і використовується при виробництві усіх видів шкіряного і хутрового матеріалу. З усіх видів мінерального дублення найбільшого поширення набуло хромове дублення, за допомогою якого отримують напівфабрикат з високими фізико-хімічними показниками – термостійкістю, технологічними і експлуатаційними властивостями, які відзначаються стабільністю.

Застосування в шкіряному та хутровому виробництві сполук алюмінію також відомо дуже давно, але через неміцне зв'язування з колагеном дерми використовуваних на той час алюмінієвих сполук чисто алюмінієве дублення довгий час було обмежене. Високі дубильні властивості мають основні сполуки цирконію і титану, але практичне використання ці дубителі здобули лише в останні десятиріччя XX століття. Останнім часом застосовують комплексні мінеральні дубителі, які поєднують в собі властивості окремих дубильних сполук і дозволяють отримати дублений напівфабрикат високої якості.

3.1 Структурування колагену сполуками хрому (III)

Структурування колагену дерми основними сполуками хрому (III) є найпоширенішим методом дублення і застосовується у

виробництві майже всіх видів шкір, а також хутра. Напівфабрикат хромового дублення характеризується високою міцністю та видовженням при розриванні, він м'який і еластичний, стійкий до дії кислот та лугів. Шкіра хромового дублення не руйнується в киплячій воді, а її температура зварювання може досягати 130 °С.

Вибір режиму дублення хромовими сполуками визначається властивостями дерми, створеними в переддубильних процесах, умовами проведення дублення і необхідними властивостями готового напівфабрикату. Властивості готових шкір, такі як міцність, еластичність, жорсткість і пружність, а також стійкість до температурних і атмосферних впливів залежать від їх призначення і досягаються введенням у дерму різної кількості дубильних речовин.

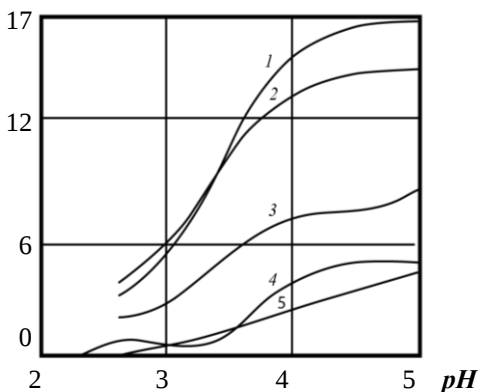
Специфічні властивості шкірної тканини хутрових шкурок – тягучість, м'якість та ін., поряд із зазначеними властивостями, створюються за таких параметрів: температура зварювання не нижче 60 °С, вміст Cr_2O_3 – 0,5–1,8 % за умови рівномірного його розподілу в об'ємі дерми. Шубні овчини проходять інтенсивніше дублення: температура зварювання має бути не нижче 78 °С, вміст Cr_2O_3 – близько 3,5 %.

До недавнього часу існувало дві теорії взаємодії дубильних сполук хрому з білками: адсорбційна і хімічна. Згідно з адсорбційною теорією хромовий дубитель взаємодіє з колагеновими волокнами за допомогою сил Ван-дер-Ваальса. Хромові сполуки відкладаються всередині колагенових волокон та на їх поверхні і легко видаляються водою. Однак подальші дослідження спростували адсорбційну теорію дублення, яка не дає задовільного пояснення процесів, що відбуваються при хромовому дубленні.

Хімічна теорія трактує взаємодію дубителя з білком як хімічну реакцію [17], внаслідок якої утворюється типова хімічна сполука. У структурі колагену дерми містяться різноманітні функціональні групи: карбоксильні $-\text{COOH}$, аміногрупи $-\text{NH}_2$, гуанідінові $-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$, іміногрупи $=\text{NH}$, гідроксильні спиртові $-\text{OH}$, гідроксильні фенольні $-\text{OH}$, пептидні $-\text{NH}-\text{CO}-$, присутність яких створює значні труднощі при встановленні ролі кожної з них при зв'язуванні із сполуками хрому. Численні дослідження показали, що провідну роль у взаємодії хромового дубителя з білком відіграють карбоксильні та аміногрупи, розташовані в бічних ланцюжках колагену. Так, при взаємодії катіонних і аніонних хромових комплексів з білком було виявлено зміщення ізоелектричної точки вихідного колагену: при дубленні катіонними сполуками хрому від рН 5 до рН 6, а при дубленні аніонними комплексами від рН 5 до рН 3,8–4,8. Це обумовлено зв'язуванням катіонних хром-Акомплексів з кислотними групами колагену, а аніонних – з основними азотовмісними групами.

Зв'язування дубильних сполук хрому з аміногрупами і гідроксильними групами колагену підтверджується одночасним змінюванням аміно-, гуанідіно- і карбоксильних груп. Оброблення голини азотистою кислотою, гіпохлоритом натрію та диметилсульфатом чи метанолом блокує відповідно аміно-, гуанідіно- та карбоксильні групи колагену. Наступне хромування необробленої і обробленої таким способом голини показує, що кількість фіксованих сполук хрому залежить від наявності в колагені перерахованих функціональних груп (рисунок 3.1).

Cr_2O_3 , г/100 г СК



Примітка. Колаген: 1 – вихідний; 2 – оброблений гіпохлоритом; 3 – дезамінований; 4 – метилований; 5 – дезамінований і метилований.

Рисунок 3.1 – Залежність кількості зв'язаних з колагеном сполук хрому від pH середовища

В результаті метилювання і дезамінування голини суттєво знижується зв'язування колагену дерми з дубильними сполуками хрому. Деяка кількість цих сполук все ж фіксується обробленим колагеном дерми, проте таке зв'язування майже не впливає на його властивості. Про це свідчать показники термічної стійкості – температура зварювання хромованої голини початкової і після вказаних оброблень майже однакова. Тобто залишені незаблокованими пептидні групи при вказаних обробленнях не утворюють міцних зв'язків з дубильними сполуками хрому.

Досліди з дублення сполуками хрому колагену, фіброїну шовку та поліамідних волокон показали, що найефективніше хромовий дубитель зв'язується з колагеном, значно менше – з

фіброїном шовку і зовсім не зв'язується з поліамідними волокнами. Це пояснюється тим, що у фіброїні шовку міститься значно менше, ніж у колагені, незв'язаних аміногруп і карбоксильних груп та значно нижча їх активність. Поліамідні волокна, в яких повністю відсутні бічні ланцюжки з групами – NH_2 і $-\text{COOH}$, зовсім не взаємодіють із сполуками хрому. Пептидними групами при дубленні не фіксуються міцно ні катіонні, ні аніонні комплекси хрому. Спиртові гідроксильні групи таких амінокислот колагену, як серин, тирозин, треонін, оксипролін, оксилізін можуть координаційно зв'язуватися із дубильними хромовими сполуками.

Отже, дубильні хромові комплекси з'єднуються з колагеном дерми за місцем полярних груп бічних ланцюжків; пептидні ж групи не дають міцного зв'язування.

У випадку, коли молекула дубителя скріплена з колагеном дерми кількома водневими зв'язками, значно зростає їх сумарна енергія і водневі зв'язки можуть бути дуже міцними. У використовуваних дубильних сполуках хрому розмір молекул і кількість гідроксильних груп є недостатніми для утворення великої кількості водневих зв'язків. Отже, такі властивості продубленої дерми, як висока температура зварювання та незворотне зв'язування сполук хрому, не можуть бути результатом утворення лише водневих зв'язків.

Процес взаємодії сполук хрому з колагеном дерми розглядається як молекулярне скріплення або зшивання макромолекул ланцюжків колагену частинками дубителя [1, 18]. Вважається, що в реакцію вступають ол- і оксосполуки, які утворюють з функціональними групами білків міцні зв'язки.

При взаємодії хромкомплексів з карбоксильними групами колагену утворюється основний ступінь окиснення, а при взаємодії з аміногрупами – побічний ступінь окиснення.

Механізм зшивання дозволяє пояснити такі властивості дубленого напівфабрикату, як підвищена температура зварювання чи висока гідротермічна стійкість, нездатність набухати в кислотах і стійкість до гідролітичної дії ензимів. При дубленні колагеновмісного напівфабрикату з комплексами хрому координаційно зв'язуються лише карбоксильні групи [45] суміжних макромолекулярних ланцюжків за відсутності аміногруп у внутрішній координаційній сфері хромових комплексів. При цьому координація карбоксильних груп колагену у внутрішній сфері катіонних комплексів відбувається одночасно з утворенням йонних зв'язків між аніоном дубильної сполуки і аміногрупами колагену.

Можливе також утворення координаційних зв'язків катіонними та аніонними хромовими комплексами з йонізованими карбоксильними групами і незарядженими аміногрупами колагену дерми. Але впроваджуються карбоксильні групи у аніонні комплекси значно важче навіть у тому випадку, коли ліганди, що містяться в комплексах, мають меншу спорідненість до хрому, ніж карбоксильні групи. Паралельно з координаційними зв'язками утворюються і йонні зв'язки між йонізованими групами колагену дерми та комплексними йонами хрому з протилежним зарядом. При зв'язуванні комплексних сполук хрому з колагеном дерми при її дубленні утворюються один або декілька зв'язків, між якими виникає місточок, що зшиває макромолекулярні ланцюжки білка.

Додаткові зв'язки дубителя з білком дерми утворюються також після дублення при проведенні післядубильних про-

142

цесів, підготовки до фарбування та під час зневоднювання напівфабрикату при його висушуванні. При цьому зменшується відстань між макромолекулярними ланцюжками колагенових волокон і відбувається інтенсивне скріплення їх хромовими комплексами. Це підтверджується зміною ізоелектричного стану дерми. Так, в процесі висушування шкіри ізоелектрична точка знижується з рН 6,6 до рН 4,0–4,5, що може вказувати на входження аміногруп у внутрішню координаційну сферу хромового комплексу.

Отже, можна вважати, що дубильні сполуки хрому зв'язуються з функціональними групами колагену дерми внаслідок утворення в його структурі міцних хімічних зв'язків між суміжними макромолекулярними ланцюжками, внаслідок чого відбувається зшивання структури білка. Незворотне зв'язування хромового дубителя з колагеном проходить шляхом координування йонізованих карбоксильних груп і нейонізованих аміногруп у внутрішній сфері хромового комплексу. Проте утворення координаційних зв'язків з аміногрупами відбувається в дуже обмеженій кількості через невеликий вміст нейонізованих аміногруп і повільне їх впровадження у внутрішню координаційну сферу комплексу в процесі дублення.

При подальшому обробленні напівфабрикату та його зневоднюванні карбоксильні та аміногрупи колагену дерми додатково впроваджуються у внутрішню сферу хромових комплексів. Паралельно з координаційними зв'язками утворюються і йонні зв'язки між йонізованими групами колагену і комплексними йонами хрому протилежного заряду. Водневі зв'язки між воднем гідроксильної групи хромового комплексу,

азотом чи киснем функціональних груп колагену не підсилюють незворотнє зв'язування хромових комплексів з білком дерми.

Процес дублення колагену дерми та шкірної тканини напівфабрикату солями хрому, як і рештою дубителів, можна розділити на дві стадії: дифузія дубителя в дерму і волос та зв'язування його з білками. Спочатку розчин дубителя дифундує у капіляри дерми, з яких дубильні сполуки дифундують до центрів безпосереднього реагування і зв'язуються з функціональними групами білка. Процеси дифузії дубильних речовин та їх взаємодія з активними групами колагену дерми проходять як послідовно, так і одночасно, взаємно впливаючи один на одного. Спостерігати ці процеси у чистому виді неможливо, однак на першій стадії дублення переважає дифузія частинок дубителя у структуру дерми і волосу, а на другій – взаємодія та утворення зв'язків комплексів дубильних сполук з білками.

Дифузія хромового дубителя у дерму і волос залежить від низки чинників: ступеня розпушення структури дерми, розміру дубильних частинок, кислотності дерми, концентрації дубильних комплексів у технологічному розчині та його температури, наявності в середовищі нейтральних солей та інтенсивності механічних впливів при обробленні [17]. Чим більше розпушена структура дерми у підготовчих процесах, тим ефективніше дубитель дифундує в неї. Особливе значення має розпушення дерми при дубленні хутрових шкір, оскільки збережений епідерміс перешкоджає дифузії в них дубильних речовин з боку лицьового шару. Це в свою чергу призводить до

144

нерівномірного розподілу дубильних сполук у товщі дерми. В більш пухкі види сировини і ділянки шкіри дубитель проникає швидше, ніж у щільні.

Зоління, м'якшення і пікелювання дерми позитивно впливають на дифузію. Бубнява голини та набухання волосу сповільнюють проникання дубителя в їх структуру. Тому при дубленні сполуками хрому в розчин додають хлорид натрію для запобігання кислотній бубняві. Також хлорид натрію дещо сповільнює поглинання хромового дубителя, внаслідок чого сполуки хрому розподіляються в дермі рівномірніше.

Розмір частинок дубителя впливає на швидкість дифузії. При підвищенні основності та рН дубильного розчину внаслідок оліфікації зростає величина хромових комплексів і знижується їх дифузія в об'єм дерми. З практики дублення помічено, що швидкість дифузії розчину 33 % основності значно більша, ніж швидкість дифузії розчину 50 % основності. Це пояснюється тим, що молекулярна маса частинок дубителя з підвищенням його основності зростає з 796 до 950.

Кислотність дерми значно впливає на дифузію дубильних сполук хрому. При пікелюванні голини і шкірної тканини хутра дерма частково насичується кислотою, яка блокує основні азотовмісні активні групи колагену і знижує основність дубителя. Це сповільнює дифузію дубильних сполук у структуру дерми. Для забезпечення ефективної дифузії частинок дубителя рН голини після пікелювання має бути 3,5–4,5, іноді допускається рН внутрішнього шару дерми 4,5–5,5. Для шкірної тканини хутрових шкур рН має бути 3,0–3,5.

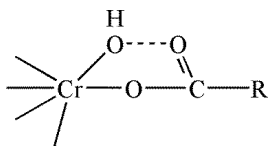
Зміни хромових комплексів, що відбуваються протягом процесу дублення, можуть значно знизити швидкість дифузії дубителя в дерму. Так, спостерігається помітне зниження дифузії в дерму хромових сполук з відпрацьованого розчину порівняно із свіжоприготовленим за однакових рН і концентрацій обох розчинів. Це пояснюється укрупненням хромових комплексів при дубленні в результаті їх взаємодії з продуктами гідролізу білків.

Під час механічних впливів при обробленні напівфабрикату в баркасі чи барабані відбувається розділення фібрилярної структури колагеномісного напівфабрикату дерми, внаслідок чого прискорюється в нього дифузія дубильних частинок. Крім того, при обробленні шкір тварин в технологічному апараті їх напівфабрикат деформується – багаторазово згинається і розгинається. При цьому водночас відбувається всмоктування і виштовхування дубильного розчину, тобто спостерігається ефект «губки», що теж прискорює дифузію дубителя в дерму.

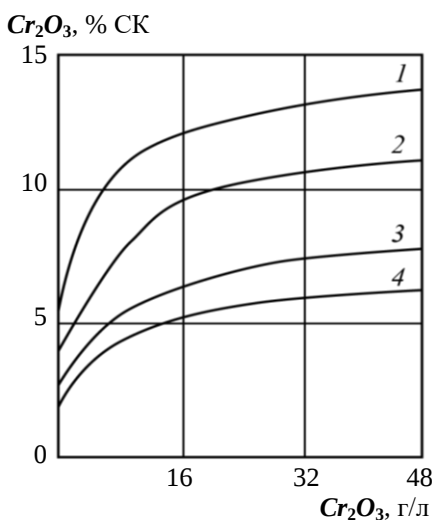
На зв'язування дубителя з білком впливають основність дубильного розчину, його рН, склад хромового дубителя, концентрація, температура, старіння технологічного розчину, присутність нейтральних солей і маскувальних речовин, тривалість процесу та пролежування напівфабрикату після дублення [17].

Основність і рН дубильного розчину взаємопов'язані між собою і є одними з найголовніших чинників, що впливають на фіксацію хромового дубителя колагеном дерми. Підвищення основності розчину дубителя інтенсифікує зв'язування сполук

хрому з білком (рисунок 3.2). Це пояснюється збільшенням дисоціації карбоксильних груп білка при підвищенні рН розчину та утворенням циклів типу:



При підвищенні рН розчину хромового дубителя з 2 до 4 його ступінь основності зростає з 0–5 % до 40–50 %. Встановлено, що за рН = 3 дисоціація карбоксильних груп колагену дерми помітно зменшується, а за рН 4 до 95 %

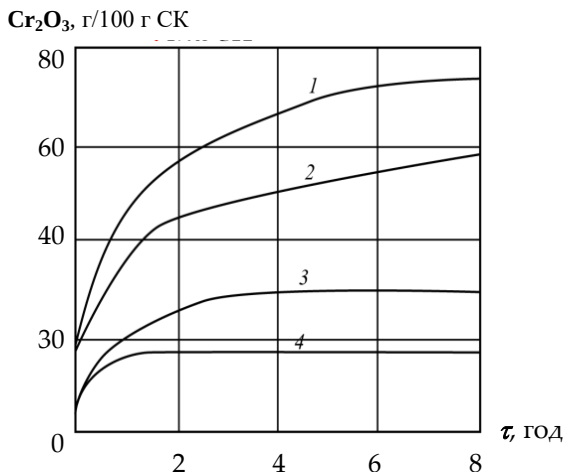


Примітка. Основність розчину, %: 1 – 46; 2 – 37; 3 – 18; 4 – 3.

Рисунок 3.2 – Залежність поглинання хромсульфату голиною від основності розчину

білкових карбоксильних груп колагену перебуває в йонізованому стані [17]. Тому при рН 4 створюються сприятливі

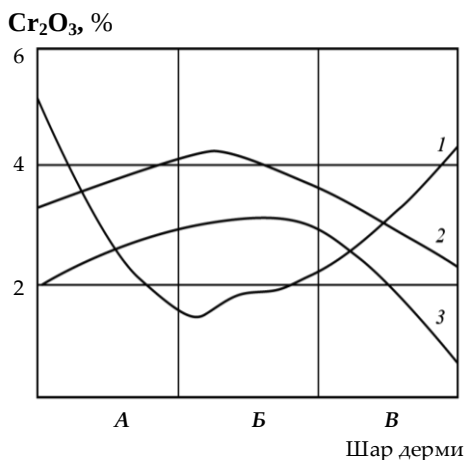
умови для взаємодії хромових комплексів з йонізованими групами колагену дерми, що інтенсифікує дублення. Як видно з рисунка 3.3, при зниженні кислотності дубильного розчину вдвічі, зв'язування сполук хрому колагеном дерми в процесі дублення зростає в 3–4 рази. Проте надмірне збільшення основності дубильного розчину може призвести до сповільнення зв'язування його частинок через суттєве їх укрупнення. У цьому разі дубитель не досягає внутрішніх шарів дерми і



Примітка. Кислотність розчину, г-екв на 1 кг СК: 1 – 0,28; 2 – 0,4; 3 – 0,7; 4 – 0,8.

Рисунок 3.3 – Залежність кінетики зв'язування сполук хрому з голинним порошком від загальної кислотності розчину

відкладається, в основному, у верхніх шарах, що знижує рівномірність розподілу сполук хрому в товщі дерми. При основності розчину біля 40 % найбільшу кількість Cr_2O_3 містять середні шари дерми, а при основності понад 40 % – лицьовий шар (рисунок 3.4).



Примітка. Основність, %: 1 – 53, 2 – 35, 3 – 0; Шар дерми: А – лицьовий; Б – середній; В – бахтарм'яний.

Рисунок 3.4 – Залежність розподілу сульфату хрому за шарами дерми від його основності

Рівномірний розподіл сполук хрому в об'ємі дерми має велике практичне значення, оскільки сприяє збільшенню виходу площі напівфабрикату та підвищує його якість. Оптимальну основність дубильного розчину встановлюють залежно від кислотної насиченості колагену і рН дерми перед дубленням. При слабкому насиченні білків кислотою, зокрема у розчинах органічних кислот низьких концентрацій (1,0–1,5 г/л; рН 4) при пікелюванні, більшість карбоксильних груп колагену дерми дисоційовані й можуть активно вступати у взаємодію зі сполуками хрому (III). Якщо дублення виконується сполуками хрому з низькою основністю (5–10 %) за рН 2,0–2,3, то дерма буде додатково сорбувати з цього розчину частину вільної кислоти, не зв'язаної з комплексами хрому. Це

викликає деяке підвищення основності й помірну фіксацію комплексних сполук хрому. Використання розчину високої основності (40–45 % за рН 4) може спонукати до відкладання сполук хрому у верхніх шарах дерми, зниження її пластичності внаслідок інтенсивної фіксації укрупнених сполук хрому і виникнення дефекту задублення лицьової поверхні.

Надмірне насичення білків кислотою, зокрема при пікельюванні в концентрованих розчинах мінеральних кислот з витратою понад 4 г/л, знижує рН дерми до 1,5–2. За такої кислотності суттєво зменшується кількість дисоційованих карбоксильних груп колагену, що сповільнює фіксацію сполук хрому (III). Тому для інтенсифікації дублення після сильного пікельювання використовують розчини дубителів з високою основністю – 40–45 % за рН 3,8–4,0, а в кінці дублення їх піддужують. У цьому випадку небезпека задублення лицьової поверхні виключається, оскільки надлишок кислоти, мігруючої з дерми в дубильний розчин, знижує його основність і сповільнює фіксацію сполук хрому (III).

Отже, основність застосовуваного дубителя залежить від характеру підготовки дерми до процесу дублення. Пікельювана голина структурується хромовим дубителем основністю 38–42 %. На початку дублення основність розчину дубителя знижується за рахунок кислоти, що міститься в голині. Для дублення голини після солювання використовують низько-основний дубитель (не більше 25 %), оскільки голина в цьому випадку містить значно менше кислоти, ніж пікельювана.

При дубленні хутрових шкір для отримання м'якої і тягучої шкірної тканини застосовують дубитель більш низької

основності. Зокрема, для шкурок каракулево-смушкової групи і хутровини необхідно використовувати низькоосновний дубитель (10–20 % основності), а при вичинюванні хутрових і шубних овчин та деяких видів хутрових шкур – дубитель основністю 35–40 %.

Іноді для підвищення основності та прискорення процесу дублення технологічні розчини підلужують карбонатом чи бікарбонатом натрію. Однак використання цих матеріалів інколи призводить до нерівномірної нейтралізації окремих шарів дерми і в першу чергу поверхневих, що може викликати їх задублення.

Природа і склад хромових комплексів суттєво впливають на їх зв'язування з колагеном дерми. Дубильна здатність комплексів хрому залежить від природи і кількості лігандів, гідроксильних груп чи молекул води, які містяться у внутрішній координаційній сфері дубителя. Так, дубильна здатність хлоридів хрому порівняно з хромсульфатами значно менша. Це пояснюється тим, що комплексні йони хромхлориду стабільніші, ніж аніонні та катіонні комплексні йони хромсульфату, через що внутрішньосферна взаємодія функціональних груп колагену дерми з хромовими комплексами, які мають відносно стійку внутрішню сферу, складніша, що й впливає на величину їх зв'язування.

Розміри дубильних частинок хромхлориду за умови однакової основності також завжди менші, ніж розміри частинок хромсульфатних комплексів. Менша кількість атомів хрому в дубильній сполуці хромхлориду призводить до зменшення їх зв'язування з колагеном. Слід відзначити, що

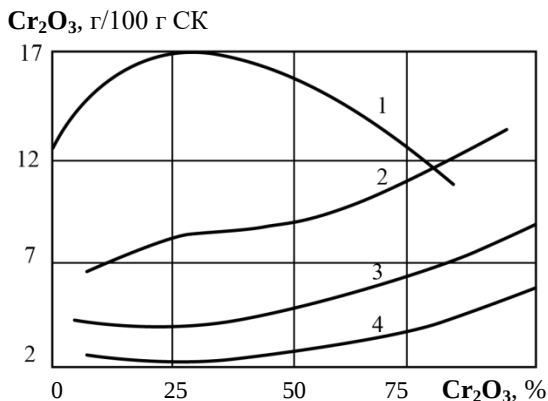
катіонні комплекси хромсульфату в більшій мірі зв'язуються з колагеном дерми, ніж аніонні хром сульфатні комплекси, при тому, що їх розміри приблизно однакові. Це можна пояснити складом комплексних йонів і просторовим розташуванням їх лігандів. Різне просторове розташування лігандів у внутрішній координаційній сфері хромових комплексів може впливати на величину зв'язування сполук хрому (III) колагеном дерми. Це викликано тим, що ліганди, які перебувають на одній координаті з аніоном, зв'язані з центральним атомом лабільно і легко заміщуються функціональними групами колагену дерми. Тому їх координування у внутрішній сфері комплексів знаходиться у транс-положенні відносно кислотного залишку.

Хромсульфатні комплекси, на відміну від хромхлоридних, завжди містять у внутрішній координаційній сфері більше кислотних залишків. Завдяки цьому зв'язування їх з колагеном дерми проходить легше і в більшій кількості. Враховуючи інтенсивність та міцність зв'язування різних за природою хромових комплексів, можна сказати, що найвищу температуру зварювання мають шкіри, видублені катіонними комплексами, і найменшу – аніонними. При використанні дубителя з катіонними й аніонними комплексами, досягається середня температура зварювання.

Концентрація сполук хрому в дубильному розчині по-різному впливає на зв'язування їх з колагеном дерми. Зміна концентрації розчину приводить до зміни числа основності та рН розчину, складу і заряду комплексних йонів дубителя. Тому при підвищенні концентрації зв'язування з колагеном дерми деяких сполук хрому постійно зростає, а в інших випадках

152

спостерігається максимум цього показника з поступовим його зниженням (рисунок 3.5).



Примітка. Основність, %: хромсульфату 1 – 33,0; хромхлориду 2 – 54,6; 3 – 33,0; 4 – 12,8.

Рисунок 3.5 – Залежність зв'язування колагену дерми хромовим дубителем від концентрації його у розчині та основності

Встановлено, що з підвищенням концентрації розчинів основних хлоридів хрому поступово зростає зв'язування хромових сполук з колагеном. В основних сульфатних розчинах зв'язування сполук хрому підвищується до певної межі, а потім зменшується. Максимальна кількість фіксованих білком високоосновних сполук хрому буває за нижчих концентрацій дубителя в розчині, ніж сполук помірної та низької основності. Так, максимум зв'язування хромсульфату 50 % основності спостерігається за концентрації 10 г/л, за меншої основності (рисунок 3.5) максимум зв'язування відповідає області концентрацій 20–40 г/л.

Зниження фіксації хромсульфатних сполук за підвищення концентрації пояснюється зміною хромових комплексів внаслідок входження сульфогруп у їхню внутрішню координаційну сферу з утворенням нейтральних і аніонних комплексів хрому. При значному розбавленні розчинів основного сульфату хрому сульфогрупи виходять із внутрішньої сфери комплексу, що й сприяє зменшенню зв'язування сполук хрому з колагеном.

Підвищення температури дубильного розчину прискорює швидкість взаємодії хромових сполук та їх зв'язування з колагеном дерми. Завдяки цьому процес дублення можна інтенсифікувати підвищенням температури розчину. Так, при нагріванні дубильного розчину до 40 °C зв'язування колагеном дерми сполук хрому зростає на 20 %, а при 50 °C – у 3–4 рази порівняно з дубленням за температури 20 °C. Зростання швидкості та ступеня зв'язування хрому при підвищенні температури пояснюється підвищенням інтенсивності взаємодії функціональних груп колагену дерми з комплексами хрому і більшим гідролізом сполук хрому, що приводить до утворення основних сполук з підвищенням їх дубильної здатності.

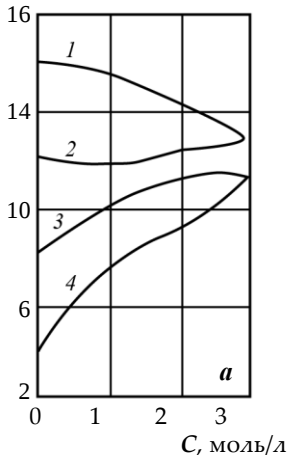
Зв'язування сполук хрому з колагеном дерми за підвищеної температури особливо проявляється при дубленні в розбавлених розчинах. Цим користуються на практиці, коли в кінці процесу температуру дубильного розчину підвищують до 40 °C додаванням у технологічний апарат гарячої води. Цей прийом, що називається термообробленням, сприяє зв'язуванню сполук хрому (III) та їх рівномірному розподілу в об'ємі дерми, а також виключенню пролежування напівфабрикату після дублення.

Старіння дубильного розчину відбувається в процесі його зберігання. Вік дубильного розчину впливає на інтенсивність зв'язування хрому з колагеном дерми. Максимальне зв'язування дубителя відбувається через 48 год після його приготування. Подальше старіння знижує фіксацію сполук хрому білком. При додаванні до розчину хромового дубителя уротропіну старіння позитивно впливає на дубильні властивості хромових сполук. Це можна пояснити складом хромових комплексів і присутністю в їх внутрішній сфері такої кількості лігандів, яка зумовлює ефективніше зв'язування дубителя з колагеном дерми.

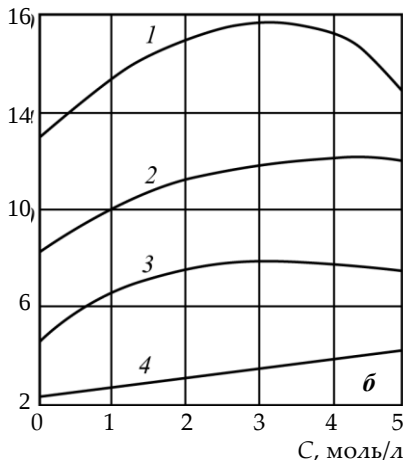
Додавання нейтральних солей в розчин хромового дубителя впливає на стан дерми, а також на склад хромових комплексів. Внаслідок цього помітно змінюється ступінь зв'язування сполук хрому з колагеном дерми. Дія нейтральної солі на дубильні сполуки хрому залежить від її виду, природи хромових комплексів, концентрації та основності розчину хромового дубителя.

Додавання хлориду натрію до розчинів основних хлоридів хрому викликає зниження рН розчину внаслідок значної гідратації йонів натрію і хлору, а також впливає на фіксацію сполук хрому колагеном дерми. Незважаючи на зниження рН, додавання хлориду натрію до розбавлених розчинів хромхлоридів підсилює зв'язування з колагеном сполук хрому, а з підвищенням їх концентрації цей ефект значно слабшає (рисунк 3.6а). Хлориди хрому з високою основністю мають максимальне зв'язування з білком при концентрації хлориду натрію 2,5–3,5 моль/л (рисунк 3.6б).

Cr_2O_3 , г/100 г СК



Cr_2O_3 , г/100 г СК



Примітка. Концентрація NaCl (а), г/л: 1 – 200; 2 – 50; 3 – 25; 4 – 5; основність CrCl_3 (б), %: 1 – 67,2; 2 – 55,3; 3 – 40,0; 4 – 14,0.

Рисунок 3.6 – Залежність зв'язування колагеном комплексів CrCl_3 від концентрації дубителя, хлориду натрію та їх основності

Присутність хлориду натрію в концентрованих розчинах основних хлоридів хрому сприяє перетворенню їх катіонних комплексних йонів у електронейтральні, які слабше зв'язуються з колагеном дерми. Додавання сульфату натрію до основних хромхлоридних розчинів менше впливає на зниження рН, ніж додавання хлориду натрію, оскільки сульфат-йони мають здатність координуватися у внутрішню сферу хромових комплексів. Завдяки цьому хромхлоридні сполуки набувають властивостей хромсульфатів. Їх зв'язування з колагеном дерми зростає при додаванні не більше 0,5 моль сульфату натрію на 1 л розчину. При збільшенні концентрації сульфату натрію в розчинах хромхлоридів утворюються комплекси з більшим числом сульфогруп у внутрішній сфері,

що позначається на зниженні зв'язування їх колагеном.

Додавання нейтральної солі в розчин основної хромсульфатної сполуки також суттєво змінює склад хромових комплексів, причому сульфат натрію впливає сильніше, ніж хлорид натрію. Його вплив полягає в координуванні додаткових сульфогруп у внутрішній сфері хромових комплексів. Вхідження сульфатних груп у внутрішню сферу хромових комплексів відбувається більшою мірою в розчинах сульфатів хрому високої основності. Додавання хлориду і сульфату натрію в розчини основних сульфатів хрому знижує їх зв'язування з колагеном дерми (таблиця 2.4).

Таблиця 2.4 – Вплив нейтральних солей на зв'язування дубителя

Склад розчину	Концентрація, моль/л	Вміст Cr_2O_3 , % маси шкіри
Основний сульфат хрому	0,16	7,0
ОСХ з додаванням:		
хлориду натрію	1,0	5,1
	2,0	4,2
сульфату натрію	0,25	6,2
	0,75	4,7

Зниження зв'язування сполук хрому (III) при додаванні нейтральної солі пояснюється утворенням нейтральних і аніонних хромових комплексів внаслідок додаткового координування в їх внутрішній сфері кислотних залишків відповідної солі. Зменшення фіксації комплексів хрому (III) обумовлюється ще й сповільненням дисоціації карбоксильних груп у присутності нейтральної солі.

Для прискорення дублення і підвищення зв'язування сполук хрому (III) з напівфабрикатом у дубильні розчини рекомендують додавати замість сульфатів натрію сульфати алюмінію, що сприяє утворенню поліядерних комплексів, які мають вищі дубильні властивості та ефективно зв'язуються з колагеном дерми.

Додавання маскувальних речовин у розчин хромових комплексів змінює їх дубильні властивості. Використання невеликої кількості маскувальних солей, зокрема формиату, ацетату, фталату, оксалату натрію та інших, підвищує стійкість сполук хрому (III) внаслідок витіснення ними сульфогруп з меншою координаційною активністю. При цьому характерні реакції йонів хрому (III) послаблюються або зовсім не проявляються: частина катіонних комплексів переходить в аніонні; взаємодія сполук хрому з колагеном дерми на початку процесу сповільнюється, що сприяє глибшій і рівномірнішій дифузії дубителя у внутрішні шари дерми. Хоча в присутності нейтральних солей швидкість взаємодії хромових сполук з білком спочатку дещо знижується, але потім внаслідок підвищення рН і поступового укрупнення хромових комплексів фіксація комплексів хрому (III) колагеном дерми проходить більш рівномірно та інтенсивно, ніж без додавання цих солей. Зокрема, солі оцтової кислоти прискорюють укрупнення комплексних частинок і таким чином підвищують дубильну дію хромових сполук.

Як зазначалося, введення в хромсульфатні розчини 2 моль солей одноосновних чи 0,5 моля солей двоосновних органічних кислот на 1 моль хрому збільшує зв'язування дубителя з

158

колагеном дерми. Це пояснюється тим, що при таких концентраціях маскувальних сполук у внутрішній сфері хромового комплексу утворюється значна кількість лабільних груп. Вони легко витісняються функціональними групами колагену і зумовлюють підвищення фіксації хрому колагеном дерми. Додавання більшої кількості таких солей обумовлює утворення у внутрішній сфері комплексів менш лабільних лігандів, які важко витісняються активними групами колагену дерми, через що зв'язування дубителя помітно знижується.

На властивості розчинів дубильних сполук хрому аналогічно впливає уротропін. У кислому середовищі він розкладається на аміак та формальдегід, і тим самим підвищує основність і рН дубильних розчинів, а також сприяє їх маскуванню (таблиця 2.5).

Таблиця 2.5 – Вплив уротропіну на рН і основність дубильних розчинів

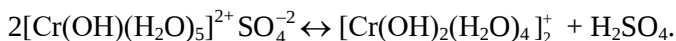
Витрати уротропіну, моль / г-йон хрому	рН дубильного розчину	Основність розчину, %
0	2,9	33,0
0,2	4,0	40,0
0,4	4,6	46,0
0,8	5,0	61,0

У присутності уротропіну в дубильному розчині хромові сполуки рівномірно і глибоко дифундують у колаген дерми напівфабрикату, який стає більш наповненим, м'яким і пластичним, з вищими температурою зварювання

і виходом площі порівняно з контрольною технологією без уротропіну.

Тривалість дублення пов'язана з іншими параметрами процесу – концентрацією і температурою розчину, його основністю та ін., і змінюється відповідно до зміни цих параметрів. На початку дублення зв'язування сполук хрому з колагеном проходить дуже швидко, а потім сповільнюється і на завершальному етапі дублення воно залишається майже постійним. Максимальне зв'язування спостерігається в перші 2–4 год дублення, а потім його інтенсивність знижується і настає такий період, коли фіксація хрому колагеном майже повністю припиняється. Іноді значне сповільнення зв'язування дубителя відбувається навіть тоді, коли в дубильному розчині міститься значна концентрація сполук хрому, а дерма недостатньо продублена. Причиною цього є зміна складу хромових комплексів, яка відбувається внаслідок переходу частини кислоти із пікельованої голини в розчин, що суттєво знижує його основність.

При цьому склад хромових комплексів також змінюється через подальший гідроліз основних сполук хрому в розчині. На початку дублення рівновага гідролізу основного хромсульфату виражається рівнянням



При дубленні гідролітична рівновага порушується внаслідок поглинання дермою сполук хрому вищої основності. Через це гідроліз проходить далі з утворенням у дубильному розчині нових молекул кислоти. З підвищенням концентрації

кислоти і зниженням вмісту сполук хрому в розчині змінюється склад комплексів хрому. Сульфатні групи впроваджуються у внутрішню координаційну сферу хромового комплексу та змінюють склад і заряд комплексного йона. Також на сповільнення зв'язування сполук хрому в кінці дублення впливає зміна комплексів хрому, які отримуються при взаємодії білків з продуктами гідролізу, що утворилися в процесі пікелювання. Змінені хромові комплекси є більш стабільними та інертними, ніж початкові, і тому слабше реагують з функціональними групами колагену дерми.

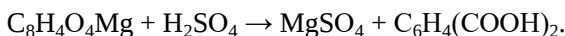
Пролежування видубленого напівфабрикату сприяє зростанню міцності зв'язування сполук хрому з дермою. Додаткове зв'язування дубителя відбувається за рахунок тих дифундованих комплексів, які в процесі дублення не утворили міцного хімічного зв'язку. Змінюється також вид зв'язку між сполуками хрому і колагеном дерми, а у внутрішню координаційну сферу комплексу входять додаткові його функціональні групи. Помітне зростання продубленості дерми, а отже і додаткове зв'язування дубителя відбувається через 24 год пролежування. Триваліше пролежування не сприяє подальшому підвищенню ступеня зв'язування сполук хрому з колагеном дерми.

При пролежуванні відбувається деяка міграція незв'язаних сполук хрому в товщі дерми і рівномірніший їх розподіл в об'ємі дерми за рахунок збільшення кількості сполук хрому внутрішнього шару. Рівномірного розподілу дубильних сполук у об'ємі дерми та їх оптимального зв'язування можна досягти раціональною побудовою режиму дублення, тобто додаванням

маскувальних речовин, підвищенням температури, обробленням напівфабрикату за низького РК у концентрованих розчинах та ін. За цих умов можна значно скоротити тривалість пролежування або повністю його виключити.

При ефективній реалізації технології виготовлення шкіри і хутра важливо розроблення та використанню допоміжних речовин, що містять функціональні групи і здатні екранувати активні центри колагену дерми та регулювати реакційну здатність хромового дубителя при взаємодії з ним. Такими добавками можуть бути багатоосновні кислоти та їх солі, різні сульфоароматичні кислоти.

Суттєво також поступово і безперервно підлужувати дубильний розчин для запобігання стрибкоподібного підвищення основності дубителя і значення рН розчину, яке негативно впливає на якість шкіри. Найефективнішим підлужувальним компонентом є фталат магнію, який в дубильному розчині перетворюється за схемою:



Утворена фталева кислота проявляє буферний вплив на дубильний розчин, завдяки чому відбувається плавне і безперервне його підлужування. Додатково фталат магнію сприяє повнішому поглинанню комплексних сполук хрому напівфабрикатом і, таким чином, вищому ступеню відпрацювання дубильного розчину.

Ефективними при використанні є тонкодисперсні лужні силікати алюмінію – цеоліти. Їх додавання в дубильний розчин дозволяє досягти потрібного вмісту хрому в шкіряному напівфабрикаті при значно меншій витраті хромового дуби-

теля і практично повного поглинання дубильних речовин напівфабрикатом. Зокрема, при використанні реагенту цеолітового типу koratyl G фірми Хенкель (Німеччина) витрати сполук хрому для дублення скорочуються на 25–30 %, а у відпрацьованому дубильному розчині міститься лише 0,3–0,6 г/л Cr_2O_3 . Існує близький за структурою цеоліт складу $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$.

Для забезпечення дифузії дубильних сполук хрому в дерму її структура має бути розпушеною, що досягається в процесах м'якшення і пікелювання. Голина чи шкірна тканина хутрових шкур перед дубленням повинні бути без бубняви, оскільки в набубнявленому стані дерма є малопроникною для комплексних сполук хрому, внаслідок чого дублення протікає дуже повільно і нерівномірно.

Важливо також використовувати для дублення оптимальну кількість сполук хрому (III). За традиційними способами дублення, що застосовувалися раніше, витрати сполук хрому складали 3,5–5,5 % в перерахунку на оксид хрому (III). При цьому ступінь їх використання не перевищував 30–35 %, а концентрація сполук хрому (III) у відпрацьованих дубильних рідинах досягала 10 г/л. Для цих процесів характерною була низька основність і кінцева температура дубильного розчину близько 20 °С.

В останні десятиріччя XX сторіччя на шкіряних і хутрових підприємствах почали застосовувати інтенсивні способи хромового дублення – подальше зменшення витрат сполук хрому в дубильних розчинах за рахунок застосування аніонно-

катіонної форми дублення при використанні сухого хромового дубителя, підвищення ступеня його використання та забезпечення мінімальної концентрації хромових сполук у стічних водах. Для цього використовують також спеціальні хімічні реагенти, які поступово підвищують основність розчинів в процесі дублення, та маскувальні речовини на основі дікарбонових кислот.

Сучасні технології дублення шкіряного напівфабрикату передбачають використання при дубленні сухого хромового дубителя з витратою 1,6–1,8 %¹⁰. При цьому за витрати хромового дубителя в такій кількості можна підвищити використання сполук хрому до 80–90 % і знизити їх концентрацію у відпрацьованих розчинах до 0,5–2,0 г/л Cr_2O_3 . Щоб досягти цих показників, доцільно використовувати більш низький РК; створювати умови, які б дозволили підвищувати температуру дубильного розчину, а рН розчину при завершенні процесу має бути 4,1–4,2.

Залежно від підготовки дерми розрізняють дублення з попереднім пікелюванням – хромпикельне та з іншими варіантами попереднього оброблення голини чи хутрових шкур – безпикельне. Пікелювання може передувати хромовому дуб-

¹⁰При описанні практичного виконання різноманітних способів дублення (мінерального, органічного чи комбінованого) витрати матеріалів вказані у відсотках від маси голини. Витрати дубителів наведені у перерахунку на оксиди металів відповідних дубителів, зокрема Cr_2O_3 , Al_2O_3 тощо, або ж у перерахунку на таніди чи дубильні речовини при органічному дубленні.

ленню – роздільне пікелювання й дублення, або виконуватись одночасно з дубленням в одному робочому розчині – суміщені процеси.

В основному, дублення голини виконують роздільно з пікелюванням на свіжоприготовленому дубильному чи відпрацьованому пікельному розчині. Після завершення пікелювання обов'язково проводять контроль пропікельованості голини. Суміщені процеси набули широкого використання при вичинюванні хутрового напівфабрикату, особливо під час перероблення овечої сировини.

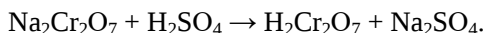
При виконанні хромпікельного дублення на відпрацьований пікельний розчин дозують необхідну кількість хромового дубителя. Після досягнення профарбування дерми сполуками хрому, тобто наскрізної дифузії дубильних комплексів в товщу дерми, підвищують їх основність.

При безпікельному дубленні замість пікелювання нейтральну голину обробляють розчинами сульфатних солей з висоложуючою і зневоднюючою дією або жировими емульсіями. Дублення голини, підготовленої солюванням, виконують низькоосновним хромовим дубителем. Сольове оброблення голини прискорює процес дублення і підвищує властивості готової шкіри.

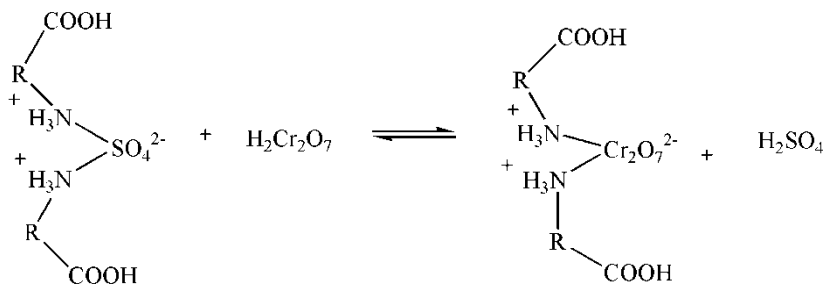
При обробленні голини жировими емульсіями, тобто при хромемульсійному дубленні, компоненти емульсії екранують структурні елементи дерми, що запобігає інтенсивному зв'язуванню з ними дубильних сполук хрому. При безпікельному дубленні голину можна обробляти іншими хімічними реагентами, здатними створювати необхідні умови для

наступного дублення, зокрема диціандіамідними полімерами, алкілкарбокситаноламінами, хлорованими парафінами та ін.

Залежно від умов виконання хромового дублення виділяють два способи дублення: двованный та однованный з їх різновидами. Двованне дублення використовувалось з самого початку застосування хромового дублення шкіряного напівфабрикату. Суть способу полягає в отриманні хромових дубильних сполук усередині дерми. Це досягається обробленням пікельованої голини чи хутрових шкур послідовно у двох робочих розчинах – хромуючому та відновлюючому. У хромуючому розчині голину чи хутрову шкіру обробляють розчином дихромату натрію чи калію в присутності сірчаної кислоти. При цьому дерма поглинає дихромову кислоту, яка утворюється в розчині:



Залежно від її концентрації в розчині утворюються комплекси полікислоти. При цьому частинки полікислоти можуть вступати в реакцію з основними азотвмісними групами білка, скріплюючи його сусідні макромолекулярні ланцюжки:

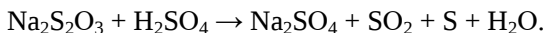


Полікислота поглинається колагеном в значно більшій мірі, ніж біхромат чи монохромат. Дихромова кислота з білками утворює досить міцні зв'язки, які не руйнуються водою. При тривалому промиванні водою хромованої дерми і волосу дихромова кислота лише незначно видаляється. В хромувальний розчин рекомендується додавати 2–4 % алюмінієвого галуни, що дозволяє отримувати світлу шкіру з ніжною лицьовою поверхнею. Внаслідок гідролізу алюмінієвих галунів виділяється сірчана кислота, кількість якої необхідно враховувати при розрахунку її в хромувальному розчині.

Процес хромування вважається закінченим, якщо розріз голини в щільній ділянці має рівномірне жовто-оранжеве забарвлення, тобто коли відбулося повне профарбування дерми. Повне насичення дерми дихромовою кислотою досягається за 3–4 год. Для рівномірного розподілу дихромової кислоти в дермі після хромування рекомендується виконувати пролежування голини протягом 16–48 год. Причому, чим товща голина, тим тривалішим має бути пролежування.

Після повного насичення дерми дихромовою кислотою її обробляють розчином тіосульфату натрію і сірчаної кислоти. Водночас дихромова кислота відновлюється, утворюючи хромові комплекси аніонного типу, які зв'язуються з аміногрупами колагену. Відновлення проходить у кислому середовищі, для чого у відновлювальний розчин додають кислоту. Під час реакції відновлювання дихромової кислоти до основних сполук хрому (III) можуть утворюватися сірка, оксид сірки, сульфат натрію та інші сполуки. При цьому оксид сірки є сильним відновником дихромової кислоти до основних

сполук хрому (III). Виділення сірки проходить за основною реакцією



Поряд з цією реакцією відновлення хрому оксидом сірки з використанням тіосульфату натрію у розчині протікають ще й інші реакції. На відновлення впливають концентрації реагентів у розчині, його температура, співвідношення між кількістю тіосульфату натрію і кислоти, а також порядок та швидкість додавання кислоти. Основна реакція відновлення хрому виражається рівнянням



Утворена атомарна сірка відкладається на волокнах дерми, наповнює шкіряний напівфабрикат і надає їй м'якості та шовковистості лицьовій поверхні. Закінчення процесу відновлення хрому контролюють за наявністю голубувато-зеленого кольору розрізу в найтовщій ділянці напівфабрикату – огузку.

Відома методика двованного дублення шкіряного напівфабрикату, яка передбачає виконання процесу в одному апараті без перевантаження голини за наступною схемою. Підготовка до дублення здійснюється пікелюванням за РК = 3 і температури 20 °С протягом 1 год з витратою 7 % хлориду натрію і 0,65 % сірчаної кислоти 100 % концентрації. Наступне дублення виконують на відпрацьованому пікельному розчині.

При обертанні барабана в два прийоми з інтервалом 20 хв за температури 25 °С заливають суміш розчинів: спочатку біхромату в кількості 2 %, потім алюмінієвий галун – 2 %. Через

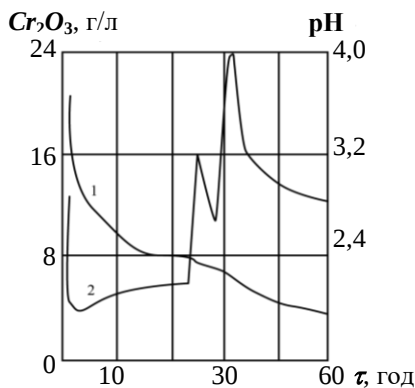
2,5–3,0 год від початку дублення після досягнення наскрізного забарвлення розрізу голини у барабан заливають розчин тіосульфату натрію – 10 %, а ще через 1 год у три прийоми з інтервалом 20 хв додають 10 % розчин сірчаної кислоти – 2 % і продовжують відновлення 3–4 год. Закінчення дублення контролюють за розрізом в огузковій ділянці напівфабрикату.

Двованне дублення рекомендується виконувати при виробництві шкіри шевро та деяких видів галантерейних і рукавичних шкір.

У хутровому виробництві двованне дублення застосовують дуже рідко, оскільки волосяний покрив енергійно поглинає дихромову кислоту і забарвлюється в жовто-оранжевий колір. Після відновлення колір волосу змінюється на жовто-зелений. Тому двованний спосіб можна застосовувати для дублення хутрових шкур, які підлягають подальшому фарбуванню.

Однованне дублення виконують розчином хромового дубителя в барабані при постійному обертанні. Залежно від РК дублення поділяють на звичайне (РК = 0,7–0,8) та сухе (РК = 0,3–0,4). Однованне дублення виконують на відпрацьованому пікельному розчині. Для підтримання постійного РК з барабана зливають кількість пікеля, що відповідає об'єму використаного дубильного розчину.

Суть однованного дублення полягає в тому, що на його початку знижують основність дубильного розчину внаслідок перерозподілу кислоти, яка вноситься в систему разом з пікельованим напівфабрикатом (рисунк 3.7). Це сповільнює зв'язування сполук хрому (III) з напівфабрикатом і сприяє швидшому і рівномірнішому розподілу їх в його об'ємі.



Примітка. 1 – концентрація Cr_2O_3 ; 2 – pH розчину.

Рисунок 3.7 – Кінетика зміни концентрації і pH розчину при дубленні голини

Швидке зниження числа основності розчину змінюється наступним незначним підвищенням в результаті деоліфікації хромових комплексів у кислому середовищі. Незважаючи на постійне підвищення основності робочого розчину, вона залишається на низькому рівні, що не забезпечує швидкого закінчення процесу дублення і необхідного ступеня продубленості напівфабрикату.

В міру додавання дубильного розчину з високою основністю зв'язування сполук хрому зростає. Для підсилення їх фіксації колагеном після досягнення повного профарбування дерми основність дубильного розчину підвищують за допомогою карбонату чи бікарбонату натрію. Це зміщує рівновагу між колагеном і дубильними комплексами розчину. Підлужування необхідно проводити поступово, додаючи реагент в кілька прийомів для запобігання суттєвого підвищення основності й задублювання верхніх шарів дерми.

Процес дублення вважається завершеним після поглинання дермою необхідної кількості хромових сполук і досягнення певного ступеня відпрацювання розчину. Одночасно з підвищенням основності й, відповідно, рН дубильного розчину, та зростанням фіксації комплексних сполук хрому колагеном напівфабрикату підвищується і його гідротермічна стійкість. Тому процес дублення ведуть до досягнення необхідної температури зварювання напівфабрикату.

Хромове дублення, в основному, починають за температури дубильного розчину 18–22 °С. В процесі дублення температура, всередині барабана підвищується на кілька градусів внаслідок тертя напівфабрикату об стінки барабана. Суттєво збільшувати температуру розчину на початку дублення не бажано, тому що це може спричинити утворення таких дефектів, як задублення і стяжка лицьового шару шкіри. Температуру дубильного розчину рекомендують підвищувати на завершальній стадії дублення виконанням термообробки напівфабрикату. Як зазначалося, підвищення в кінці дублення температури розчину до 40 °С сприяє рівномірному розподілу сполук хрому (III) в товщі дерми, прискорює їх зв'язування, внаслідок чого скорочується тривалість процесу дублення і післядубильного пролежування напівфабрикату.

Витрати хромового дубителя для досягнення необхідної м'якості й наповненості шкір складають, % Cr_2O_3 маси недвоєної голини: при дубленні голини шкір ВРХ – 1,6–2,0; козлини – 1,6–1,8; овчини – 1,5–1,7; шкір свиней – 1,8.

Однованне дублення має варіанти, серед яких основними є одно- і двофазне. Однофазне дублення при виробництві шкір для верху взуття зі шкір ВРХ виконують на відпрацьованій

пикельній рідині при РК = 0,7–0,8. У барабан засипають сухий хромовий дубитель з витратою сполук хрому 1,6–2,0 % залежно від виду голини, основність дубителя – 36–42 %. Через 3–4 год від початку дублення при досягненні наскрізного профарбування голини підвищують основність дубителя. Для цього в барабан у два-три прийоми з інтервалом 40–60 хв повільно заливають 10 % розчин карбонату натрію у розрахунку 0,2–0,3 %. Через 6–8 год від початку дублення перевіряють продубленість напівфабрикату. Якщо потрібна температура зварювання не досягнута, в барабан додають карбонат натрію або, в разі потреби, розчин хромового дубителя. Дублення продовжують до досягнення необхідної гідротермічної стійкості. Загальна тривалість процесу: для шкір із сировини ВРХ – 10–12 год, козлини і шкур свиней – 8–10 год, овчини – 6–8 год. Після закінчення дублення напівфабрикат вивантажують з барабана і складають на пролежування протягом 24 год.

Однованне дублення з біхроматом натрію використовують у виробництві шкір хромового дублення із усіх видів сировини. Після пікелювання у барабан засипають сухий хромовий дубитель основністю 36–42 % в кількості 1,5–2,2 %¹¹ за РК 0,6–0,7 і температури 20–22 °С. Через 20–30 хв у барабан додають 0,4–0,5 % біхромату натрію¹² як 10 % розчин. Через 4–6 год від початку дублення перевіряють профарбування голини. При повному профарбуванні у барабан додають 2 % нерозчиненого тіосульфату натрію в три прийоми з інтервалом 30 хв або 1,7–

¹¹Верхня межа для недвоєної голини.

¹²Якщо біхромат натрію гранульований чи у порошку, то його засипають у барабан в сухому виді.

2,0 % розчиненого сульфату натрію. Через 1,5–2 год після введення останньої порції тіосульфату чи сульфату натрію визначають продубленість напівфабрикату. Тривалість дублення складає 8–10 год.

Дублення з маскованими сполуками хрому значно підвищує якість шкіри і скорочує тривалість процесу дублення. Особливо бажане використання маскувальних речовин у виробництві шкір із сировини середньої та великої маси. Масковані комплекси утворюються дуже повільно, тому такі реагенти додають заздалегідь під час приготування розчину хромового дубителя або на стадії пікелювання голини. У цьому випадку в розчин через 10 хв від початку пікелювання додають 0,4–0,6 % форміату натрію, розчиненого в дво–трикратній кількості води. Форміат натрію можна замінити мурашиною кислотою в кількості 0,3 % у перерахунку на 100 %. Використання маскованих сполук сприяє вирівнюванню розподілу комплексів хрому в об'ємі дерми та отриманню гладкої щільної лицьової поверхні з повними периферійними ділянками.

Сухе дублення є різновидом однованного методу дублення. Воно виконується при низькому РК і високій (близько 40–50 г/л) концентрації хромового дубителя, що запобігає виникненню стяжки лицьової поверхні шкіри при дубленні непікельованої голини. Це обумовлено тим, що у висококонцентрованих розчинах дубильних сполук хрому міститься менша кількість високоосновних і високомолекулярних комплексів дубителя, ніж в розбавлених розчинах. Тому такі дубильні сполуки хрому легше дифундують в об'єм дерми і не утворюється стяжка лицьової поверхні. У концент-

рованих розчинах сполук хрому також утворюються нейтральні та аніонні хромові комплекси, в яких сульфогрупа міститься у внутрішній координаційній сфері. Ці комплекси менш стабільні й поглинаються голиною в більшій мірі при вищому ступеню їх відпрацювання.

При сухому дубленні непікельованої голини необхідно її повне знезолювання, оскільки наявність внутрішнього лужного шару призводить до нерівномірного протікання процесу дублення. При цьому на межі лужного і нейтрального шарів утворюється суттєво виражена смужка задублення. Тривалість сухого дублення – близько 3 год. Незважаючи на низку переваг, сухе дублення не набуло поширення через відсутність дубильних барабанів необхідної конструкції.

Двофазне дублення використовують при переробленні сировини середніх і великих мас. Першу фазу дублення виконують на відпрацьованому пікельному розчині хромовим дубителем основністю 38–42 % з витратами 0,8–0,9 % Cr_2O_3 . Через 2–3 год за умови досягнення профарбування у барабан додавають розчин сульфїту натрію – 0,1–0,2 %, і продовжують дублення ще 3–4 год до досягнення температури зварювання 85 °С. Після вивантаження і 12-ти годинного пролежування напівфабрикат віджимають, стругають і визначають його масу.

Другу фазу дублення виконують у барабані за $\text{PK} = 1,0\text{--}1,5$ від маси струганого напівфабрикату і температури 35–40 °С з витратою дубителя не більше 2,0 % Cr_2O_3 і основністю 42–44 %. Через 2,0–2,5 год від початку другої фази дублення в кілька прийомів додають розчин сульфїту і бікарбонату натрію відповідно 0,6–0,8 і 0,2–0,6 % маси струганого напівфабрикату.

Загальна тривалість другої фази дублення – близько 6 год при безперервному обертанні. Після закінчення дублення напівфабрикат має витримувати пробу на кип. Двофазне дублення більш економічне і менш тривале, однак його виконання і контроль ускладнюються.

Існують інші варіанти двофазного хромового дублення, відмінність яких полягає у використанні хромового дубителя двох різних основностей. Перша фаза дублення виконується сполуками хрому низької основності (20–25 %), а на другу фазу додають дубитель високої основності, іноді до 50 %.

Двофазне однованне дублення недовоєної голини при виробництві шкір із сировини ВРХ середньої і важкої мас виконують за такою схемою. Після пікелювання у барабан додають 1,3–1,5 % сухого хромового дубителя основністю 24–27 % і 10 % розчин біхромату натрію – 0,3 %. Через 1,5–2 год дозують 0,7–0,8 % дубильних сполук хрому основністю 47–50 %, а через 3–4 год від початку дублення – 0,75–0,8 % розчину сульфату натрію у три прийоми з інтервалом 20 хв. Тривалість дублення 8–10 год.

У виробництві еластичних шкір із сировини ВРХ двофазне дублення виконується таким чином. Після пікелювання у барабан заливають 10 % розчин бікарбонату натрію в кількості 0,3–0,5 % маси Cr_2O_3 . Через 20 хв додають сухий хромовий дубитель основністю 20–24 % з витратою 0,9–1,0 % Cr_2O_3 , а ще через 2–2,5 год таку саму кількість дубителя основністю 38–42 %. При досягненні повного профарбування голини у барабан через 4–6 год від початку дублення дозують 2 % тіосульфату натрію або розчин сульфату натрію в кількості 1,5–

1,8 %. Через 1,5–2,0 год контролюють продубленість напівфабрикату. Загальна тривалість процесу – 7–8 год.

Дублення за способом «Оригінал» є поєднанням одно- й двованного дублення. Спосіб застосовується у виробництві шкір з козлини і овчини. Суть способу полягає в тому, що в першому робочому розчині використовують біхромат і хромовий галун, а в другому – тіосульфат натрію. При розчиненні біхромату в пікельній рідині утворюється дихромова кислота, яка швидко дифундує в голину і зв'язується з основними групами колагену. У процесі відновлення в дермі утворюються аніонні хромові комплекси, які характерні для двованного дублення. Одночасно при гідролізі галуни в розчині утворюються нейтральні й катіонні сполуки хрому. Вони дифундують у дерму і зв'язуються з карбоксильними групами колагену як при однованному дубленні. Отже, в цьому способі поєднано характерні особливості одно- та двованного дублення.

Практичне виконання процесу дублення за способом «Оригінал» полягає в наступному. Після пікелювання голини частину робочої рідини зливають і в барабан при обертанні дозують розчин біхромату в кількості 0,4–0,8 %, а через 10 хв – розчин 1,2 % хромового дубителя основністю 10 %. Через 2 год від початку дублення додають 3,5 % тіосульфату натрію. В кінці дублення температура зварювання напівфабрикату має бути 90–95 °С.

Принципова відмінність однованного і двованного дублення впливає на властивості отриманих шкір. Шкіра двованного дублення більш наповнена і ніжніша на дотик, має гладкішу лицьову поверхню та більший вихід площі. Видов-ження шкір

176

двованного дублення менше, ніж однованного. Такі властивості шкір двованного дублення можна пояснити рівномірнішим розподілом в них комплексів хрому, нижчою основністю хромових сполук на волокні, і, нарешті, відмінністю ступеня оліфікації та пов'язаної з цим величини дубильних комплексів сполук хрому. Взаємодія сполук хрому (III) у відновлювальному робочому розчині проходить в першу чергу з основними азотвмісними групами колагену, тобто по типу аніонних хромових комплексів. Тому вказані вище відмінності шкір однованного і двованного способів дублення насамперед пояснюються природою фіксованих комплексів і характером їх взаємодії з колагеном дерми.

Безпідсумкове дублення передбачає оброблення повністю незоленої і м'якшеної голини різноманітними реагентами, які здатні екранувати і блокувати активні групи колагену дерми, інтенсифікувати дифузію і зв'язування сполук хрому з колагеном та отримувати дублений напівфабрикат задовільної якості. Особливо такі оброблення корисні при виробництві шкір із пухкої сировини, оскільки традиційне пікелювання не дозволяє отримати з такої сировини шкіри з високими технологічними властивостями.

Безпідсумкове дублення при виробництві шкір для верху взуття і підкладкових може виконуватись за кількома варіантами з різноманітною підготовкою голини. Зокрема, при виробництві шкіри із шкур свиней голину після м'якшення промивають водою за температури 35–37 °C протягом 1,5–2 год і оброблюють диціандіамідним полімером (ДДАМ) з витратою – 1,5 % у розрахунку на його сухий залишок. Температура

розчину 35–37 °С, РК = 0,7–1,0. Через 40 хв додають 0,5–1,0 % нейоногенної ПАР, а потім сухий хромовий дубитель основністю 24–26 % з витратою 1,6–1,8 % Cr_2O_3 . Тривалість дублення 4–5 год. За цим варіантом дублення катіонний полімер ДДАМ знижує кислотну ємність колагену дерми, підвищує пористість і проникність дерми, тому сполуки хрому легко дифундують в неї без зміни розміру їх комплексів.

При виробництві шкіри хромового дублення із худой сировини і овчини, а також у виробництві шкіри *для низу взуття* із тонких пол дублення може виконуватись після солювання голини замість пікелювання. Солювання голини із овчини виконується за РК = 0,5–0,6 і температури 25–30 °С протягом 1,5–2 год з витратою, %: хлориду натрію – 5, сульфату амонію – 3–5, нейоногенної ПАР – 2–3. Після солювання голина має рН 6,5–6,8. У цьому випадку важливу роль відіграє сульфат амонію, який має сильний зневоднюючий ефект і надає голині необхідної проникності. Дублення виконується за РК = 0,5–0,7 і температури 25–30 °С з витратою 1,5–1,8 % хромового дубителя основністю 25–28 %. Через 3–4 год дублення в барабан додають в 2–3 прийоми розчин карбонату натрію в кількості 0,3 % чи 0,6 % гідрокарбонату натрію.

Хромемульсійне дублення також належить до безпикельних методів дублення. Його особливістю є оброблення голини перед дубленням жировими емульсіями, стійкими до дії кислот, лугів і солей. Жирові компоненти цих емульсій екранують волокна колагену від інтенсивного зв'язування з дубильними сполуками хрому. Цей спосіб дублення виконується за такою схемою. Після промивання знезоленої й добре

178

м'якшеної голини в барабан заливають чисту воду температурою 25–28 °С до РК = 0,6 і додають 2,3–2,6 % жирової емульсії. Склад жирової емульсії, %: веретенне масло – 47,5; вода – 47,5; нейоногенна ПАВ – 5,0. Емульсійне оброблення триває 20 хв, після чого у барабан додають за один прийом порошок хромового дубителя основністю 32–34 %. Витрати хромового дубителя відповідають витратам при дубленні за типовими методиками відповідних видів сировини. Тривалість дублення 6–8 год.

Шкіри хромемульсійного методу дублення отримують більш наповненими, ніж при хромпikельному дубленні. Особливо підвищується якість взуттєвого велюру із шкур свиней – шкіри мають щільний короткий ворс і слабо виражену мереживку.

Відомий також спосіб емульсійного оброблення голини з використанням хлорованих парафінів марок ХП-13, ХП-470 та ХП-670Б. Оброблення м'якшеної голини проходить за РК = 1,0 і температури 35–38 °С протягом 1 год. Витрати хлорованих парафінів складають 2 % у розрахунку на активну речовину. Дублення виконують 1,6–2 % хромового дубителя основністю 35–38 % протягом 2 год.

Дублення голини з використанням алкілкарбоксиетанол-амінів (АКЕА) практично поєднує переваги відомих способів безпikельного дублення. Використання АКЕА зумовлене тим, що вони легко дифундують у структуру дерми, екранують активні центри колагену, сповільнюючи зв'язування сполук хрому з молекулами білка, і тим самим забезпечують рівномірну дифузiю хромового дубителя та його розподіл в

об'ємі дерми. В той же час частина АКЕА реагує з дубильними сполуками хрому, здійснюючи часткове маскування хромових комплексів. Швидка дифузія хромових комплексів дубителя та їх рівномірний розподіл в об'ємі дерми досягаються при оптимальному ступені маскування комплексів хрому сполуками АКЕА.

Розроблена технологія дублення недвоєної голини [15, 18] товщиною понад 3,2 мм отриманої з сировини ВРХ – ялівки масою 30 кг після міздріння, знезолювання і м'якшення. Голина обробляється у барабані розчином NaCl з витратою 4 % маси голини при концентрації 250 г/дм³ і температурі 23–25 °С. Через 10 хв у барабан заливають кислоти розбавлені водою 1/10 – 0,25 % мурашиної і 0,5 % сірчаної відповідно з розрахунку на 85 % і 100 % з інтервалом 10 хв. Після пропікелювання зовнішніх шарів зрізу голини не менше як 60 % її товщини вміст кислот у відпрацьованому розчині має становити не більше 0,2 г/дм³, а її питома густина близько 1,035 кг/м³.

Відпрацьований кислотно-сольовий розчин зливається і для підвищення рівномірності розподілу сполук хрому (III) в об'ємі дерми використовується 0,4–0,6 % АКЕА від маси голини. При цьому блокуються йонізовані карбоксильні групи колагену дерми, що забезпечує рівномірну дифузію ОСХ, який додається при витраті 1,2 % Cr₂O₃ у порошкоподібному виді середньої основності (30–35 %). Тривалість дублення складає 3–4 год. Властивості отриманих шкір наведені в таблиці 2.6.

В типовій технології, на відміну від розробленої, витрати хімічних матеріалів на 1,5–1,7 рази є вищими, зокрема ОСХ використано 1,8 % Cr₂O₃ основністю 42 %. Для додублювання-180

наповнювання застосована композиція синтан БНС/квебрахо у співвідношенні 3/2.

Таблиця 2.6 – **Фізико-хімічні властивості напівфабрикату для верху взуття**

Показник	Технологія		ДСТУ 2726-94
	розроблена	традиційна	
Температура зварювання, °С	106	109	Не < 100
Вміст, % сухої речовини Cr ₂ O ₃	3,0	5,8	Не < 3,5
РЕОР*	9,7	9,4	3,7–10,0
Межа міцності, МПа	21,0	18,0	Не < 15
Подовження при 10 МПа, %	37,0	39,0	20–40
Вміст Cr ₂ O ₃ після дублення, г/л	До 0,25	6–7	–

Примітка. *Речовини, що екстрагуються органічними розчинниками.

Показники хімічного складу і фізико-механічних випробувань визначені відповідно з похибкою, %: ± 1 і 7,0. порівняльний аналіз отриманих шкір для верху взуття показує, що шкіри отримані за розробленою технологією (таблиця 2.6) містять оксиду хрому на 33 % менше при практично однаковій температурі зварювання. Це зумовлено особливостями фізико-хімічного первинного стану ОСХ, що має переважно діядерні частинки аніонної форми, що поступово перетворюються в катіонну форму з підвищеною координаційною здатністю щодо карбоксильних груп колагену.

Емульсійне оброблення голини АКЕА перед дубленням забезпечує рівномірну їх дифузцію у об'єм дерми, що сприяє

зменшенню скорочення при видаленні вологи і відповідно меншій втраті плащі. Шкіри отримані за розробленою технологією при практично однаковому вмісті жирових речовин з шкірами традиційної технології, мають вищі міцнісно-деформаційні показники.

Отже, розроблена ресурсозбережна технологія формування шкіри для верху взуття з недовоєної голини, при реалізації якої досягається зменшення витрат сполук хрому і води відповідно 50 % і до 720 м³ на 1000 кг напівфабрикату в процесах дублення-наповнювання при скороченні тривалості технологічного оброблення до 12–14 год. Отриманий шкіряний матеріал за комплексом фізико-хімічних показників відповідає вимогам державного стандарту на шкіри для верху взуття. Розроблену технологію можна віднести до екологічно ефективних, оскільки спостерігається зменшенню у 24–28 раз вмісту Cr₂O₃ у відпрацьованих розчинах.

Хроммонтморилонітне дублення пікельованої голини передбачає використання ОСХ з додаванням гідрофілізованого і модифікованого ОСХ монтморилоніту за РК 0,8. При цьому напівфабрикат протягом 10 хв обробляється розчином, % маси голини: NaCl – 6, кислота мурашина – 0,2. Варіанти дублення напівфабрикату наведені в таблиці 2.7 [1, 41, 46].

Дублений напівфабрикат нейтралізується форміатом і бікарбонатом натрію з витратою відповідно 0,5 і 0,8 %. Жирування виконується 6 % реагенту provel BA фірми Simmer & Schwarz (Німеччина) в розрахунку на технічний продукт. Завершується жирування при рН 5,4. Дублені зразки промиваються водою, віджимаються і висушуються у вільному

182

стані до постійної маси за температури 20–23 °С. В подальшому отримані зразки звожуються до 30–32 %, розминаються-витагуються, досушуються до вологості 14–16 % і прогладжуються утюгом за температури 70–80 °С.

Таблиця 2.7 – Варіанти дублення напівфабрикату

Варіант	Cr ₂ O ₃ , % маси голини		ММ, % маси голини	рН через 12 год дублення	Підвищення основності				рН в кінці жирування
	в ОСХ	в ММ			Na ₂ CO ₃ , %	рН через 40 хв.	Na ₂ CO ₃ , %	рН через 2 год.	
1	0,9	0,1	1	3,6	0,2	3,9	0,2	4,2	5,4
2	0,8	0,2	2	3,6	0,2	4,0	0,2	4,2	5,4
3	0,7	0,3	3	3,8	0,2	4,1	0,2	4,2	5,4
4	2,0	0	0	2,8	0,3	3,8	0,3	4,2	5,4

Отримані результати (таблиця 2.8) показують, що збільшення вмісту модифікованого ОСХ монтморилоніту (ММ) в шкіряному напівфабрикаті супроводжується зменшенням вмісту оксиду хрому (III) у відпрацьованому розчині, що свідчить про ефективний вплив ММ на взаємодію хромових комплексів з активними групами макромолекул колагену. Цей ефект пояснюється структуруючо-пластифікуючою дією гідрофільного алюмосилікату на доступність йонізованих карбоксильних груп колагену до взаємодії з ГСХК. При цьому гідроксильні групи монтморилоніту, що знаходяться у внутрішній сфері ГСХК, витісняються більш активними йонізованими карбоксильними групами колагену. Після досягнення

співвідношення Cr_2O_3 : ММ = 1 : 2 ефективність ГСХК в системі суттєво зменшується.

Таблиця 2.8 – Хімічний склад зразків шкіри
хромбентонітного дублення

Показник	Варіант			
	1	2	3	4
Вміст в шкірі, мас. %, води	14,66	13,73	13,42	13,94
оксиду хрому (III)*	2,13	2,54	2,38	4,32
мінеральних речовин*	5,57	6,77	7,88	5,72
РЕОР*	6,63	6,52	6,34	6,78
білкової речовини	85,9	84,9	83,7	86,3
Вміст Cr_2O_3 у відпрацьованому розчині, г/л	2,04	1,42	1,53	6,52

Примітка. Позначені показники * розраховані на абсолютно суху масу речовини.

Слід відзначити ефективне сумісне використання для структурування і стабілізації колагену дерми ОСХ з монтморилонітом, модифікованим ГСХК, порівняно зі стандартною технологією. Так, при зменшенні у два рази витрат дубильних речовин досягається значне підвищення температури зварювання напівфабрикату (таблиця 2.9).

При цьому спостерігається екстремальна залежність показників межі міцності напівфабрикату, його лицьового шару та об'ємного виходу від вмісту ОСХ в монтморилоніті, які є вищими на 16,0 31,0 і 16,5 % порівняно з контрольним варіантом. Водночас деформаційні характеристики мають менші значення, що зростають зі збільшенням вмісту модифі-

кованого монтморилоніту. Ефективна дифузії мікрочас-тинок модифікованого монтморилоніту в міжмікрофібрилярні проміжки пікельованої голини сприяє збереженню розділеної колагенової структури дерми після її зневоднювання, що супроводжується збільшенням об'ємного виходу напівфабрикату і екстремальним виходом площі.

Таблиця 2.9 – Фізико-хімічні властивості зразків шкіри хромбентонітного дублення

Показник	Варіант			
	1	2	3	4
Гідротермічна стійкість, °С	92,0	94,0	88,0	100,0
Межа міцності при розтягуванні, МПа	24,0	29,0	27,0	25,0
Міцність лицьового шару, МПа	16,0	21,0	19,0	16,0
Видовження при 9,8 МПа, %	18,0	24,0	26,0	29,0
Відносне видовження при розриві, %	44,0	52,0	54,0	58,0
Відносне залишкове видовження, %	11,5	12,0	11,0	14,0
Відносне пружне видовження, %	32,5	41,0	43,0	44,0
Умовна питома маса, г/см ³	0,638	0,627	0,610	0,685
Об'ємний вихід, см ³ /100 г ГР	215,0	218,0	226,0	194,0
Вихід площі, %	102,0	105,2	103,1	100,0

Отже, сумісне використання основного сульфату хрому (III) модифікованого гідроксосульфатохромовими комплексами монтморилоніту забезпечило структурування напівфабрикату зі зниженим вмістом в ньому оксиду хрому (III) в 1,7–2,0 рази при зменшенні витрат хромового дубителя у два рази. Використання модифікованого гідроксосульфатохромовими комплексами монтморилоніту дає можливість ефективно

впливати на взаємодію основних сполук хрому з функціональними групами колагену завдяки його реакційно-пластифікуючій дії. Отриманий шкіряний напівфабрикат за комплексом основних фізико-механічних показників переважає контрольні зразки. Розроблену технологію можна віднести до екологічно ефективних завдяки зменшенню в 3,2–4,6 раз Cr_2O_3 у відпрацьованих розчинах.

Дублення хутрових шкур має певні особливості порівняно з дубленням голини. У зв'язку з тим, що шкіра хромового дублення повинна мати значну еластичність і пружність, а хутрові шкури – підвищену пластичність і м'якість, то для дублення хутрових шкур не підходить режим дублення голини.

В процесі вичинювання хутрових шкур при пікелюванні їх піддають сильному кислотному насиченню за підвищеної температури для отримання м'якої і пластичної шкірної тканини. Однак в сильно кислому середовищі, при використанні в пікелі сірчаної чи інших сильних кислот, зв'язування сполук хрому з дермою сповільнюється, що пояснюється сильним насиченням білків кислотою. Тому, в основному, пікельовані шкури перед дубленням нейтралізують карбонатом або ліпше тіосульфатом натрію.

Недоліком дужної нейтралізації є нерівномірність рН в об'ємі дерми: в середніх її шарах може зберігається значно вища кислотність, ніж у поверхневих, що призводить до нерівномірної фіксації сполук хрому. Нейтралізація тіосульфатом натрію проходить плавніше і рівномірніше, шкірна тканина стає еластичнішою. Причиною цього є те, що при нейтралізації тіосульфатом натрію кислоти, в дермі утворю-

186

ється колоїдна сірка, яка підвищує м'якість і наповненість шкірної тканини. Також при нейтралізації тіосульфатом натрію частина йонів $S_2O_3^{2-}$ координується у внутрішній сфері хромових комплексів, маскуючи їх.

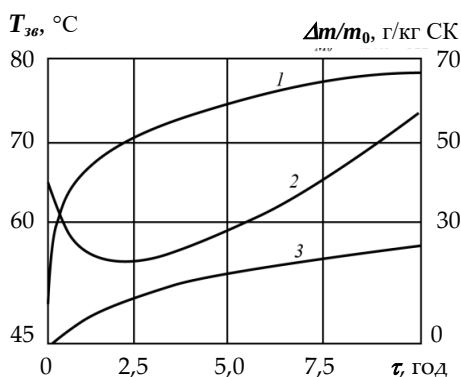
При дубленні основність плавно підвищують, додаванням підлужуючого реагенту в 2–3 прийоми з інтервалом 0,5–1,0 год. Доцільно також використовувати розчини пікелю з низькою кислотністю, які складаються з органічних кислот і алюмінієвого галуно. Це створює значення рН шкірної тканини, близьке до оптимального дубильного розчину, і забезпечує м'які умови зв'язування хромового дубителя з колагеном. Використання розчинів пікелю з низькою кислотністю дозволяє суміщувати пікелювання і дублення в одному апараті.

Залежно від виду хутрових шкурок у дубильному розчині встановлюють концентрацію хромових сполук 0,5–2,0 г/л Cr_2O_3 , а при обробленні шубної овчини – 3,5 г/л. Температура зварювання хутрового напівфабрикату має бути 60–65 °С, для шубних овчин – 78 °С.

На кінетику хромового дублення впливає сумарна кількість кислоти, яка вноситься в дубильний розчин пікельованою дермою і сполуками хрому. Саме при оптимальній сумарній кислотності створюються умови для суміщення процесів пікелювання і дублення без перевантаження напівфабрикату. Так, при обробленні хутрової овчини була визначена оптимальна сумарна кислотність 0,3–0,35 моля сірчаної кислоти на 1 кг сухого колагену, що відповідає концентрації 2,0–2,2 г/л при

концентрації сполук хрому 1,5 г/л Cr_2O_3 і основності близько нуля %. Кількість кислоти, що зв'язана зі сполуками хрому, складала 0,15–0,17 моль на 1 кг сухого колагену [17]. При вищій сумарній кислотності необхідно проводити нейтралізацію.

При суміщенні пікелювання і дублення (рисунок 3.8) на першій умовній стадії пікелювання з використанням суміші кислоти і низькоосновних сполук хрому поглинається вільна кислота, яка дифундує в шкірну тканину швидше, ніж сполуки хрому. Після завершення цієї стадії пікелювання в розчині залишається вільної кислоти не більше 0,3 г/л при рН 2,9–3,3, а температура зварювання напівфабрикату знижується від 65 до 55 °С. Потім без підлужування починається стадія дублення, яка характеризується поглинанням сполук хрому і підвищенням температури зварювання.



Примітка. Криві 1, 3 – відповідно дифузія в шкірну тканину овчини кислоти і сполук хрому, 2 – температура зварювання.

Рисунок 3.8 – Залежність температури зварювання від поглинання кислоти і сполук хрому при суміщеному пікелюванні-дубленні

Отже, за схемою суміщеного пікелювання-дублення створюються умови для виконання спочатку пікелювання шкір у присутності низькоосновних сполук хрому, які не зв'язуються з колагеном дерми, а потім з підвищенням рН і основності розчину починається стадія структурування колагену дерми.

В усіх випадках суміщеного пікелювання-дублення в свіжих і особливо у відпрацьованих розчинах при початковому рН 2,0–2,7 і загальній кислотності 6,5–7,0 г/л слабколужна шкірна тканина буде взаємодіяти з вільною кислотою. Тривалість стадії пікелювання шкір складає 0,5–4 год і більше, що визначається необхідним ступенем розпушення їх структури та вимогами до м'якості й пластичності шкірної тканини окремих видів хутрових шкір.

Хромемульсійне дублення хутрових шкір, як і в шкіряному виробництві, полягає в обробленні напівфабрикату на стадії пікелювання-дублення жирувальними емульсіями та розчинами ПАР. Можливість приготування стійких до електролітів жирових емульсій із рослинних і мінеральних масел чи інших компонентів дозволила сумістити емульсійне жирування з пікелюванням і хромовим дубленням. При хромемульсійному дубленні жирова емульсія глибоко дифундує у внутрішні шари шкірної тканини і сприяє інтенсивній дифузії та сорбції комплексних сполук хрому. Емульсія розшаровується безпосередньо на поверхні колагенових волокон. Сорбовані молекули жиру екранують і блокують активні центри білка, перешкоджаючи склеюванню волокон. Це забезпечує ефективне взаємне ковзання колагенових волокон, підвищує м'якість і тягучість шкірної тканини. Одночасно відбувається інтенсифікація хро-

мового дублення та скорочення загальної тривалості процесів пікелювання, дублення і жирування.

Практичне виконання дублення хутрових шкір багато в чому залежить від виду сировини, її властивостей та характеру попереднього оброблення. Для хутрової овчини основними методами дублення є хромовий і хромемульсійний. Формальдегідне дублення використовується іноді у випадку фарбування хутрової овчини кубовими барвниками. Хромалюмінієве дублення значною мірою ускладнює оздоблювання волосяного покриву, оскільки навіть невелика кількість жиру в овчині призводить до утворення нерозчинних алюмінієвих мил.

Хромове дублення овчини проводять у баркасах за $RK = 7$, температури $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 6–12 год. Витрати хромового дубителя основністю 35 % з витратою $1,5\text{ г/л Cr}_2\text{O}_3$; при кубовому фарбуванні напівфабрикату витрати сполук хрому підвищується до $2,0\text{ г/л}$. Іноді в дубильний розчин додають уротропін (1 г/л), що скорочує тривалість процесу, збільшує вихід площі напівфабрикату, а також підвищує міцність лицьового шару. У випадку виконання роздільного пікелювання і дублення після дублення виконується пролежування.

При хромемульсійному чи суміщеному способі дублення знежирений і промитий напівфабрикат завантажують в пікельно-дубильний розчин, який містить хлорид натрію, сірчану кислоту і хромовий дубитель – $1,5\text{ г/л Cr}_2\text{O}_3$. Температура розчину $42\text{ }^{\circ}\text{C}$. Через 1 год у баркас додають жиру емульсію і процес переводять в стадію жирування.

Після додавання хромового дубителя через 4 год перевіряють температуру зварювання, яка має бути не нижче

73 °С. В іншому разі підвищують рН розчину до 3,6 карбонатом натрію і дублення продовжують ще 1–2 год до досягнення необхідної температури зварювання.

Дублення шубної овчини рекомендують проводити за температури 38 °С хромовим дубителем основністю 40–42 % з витратою 3,5 г/л Cr_2O_3 протягом 8–10 год. У розчин додають 30 г/л хлориду натрію, температура зварювання дерми має бути 78 °С. При вичинюванні овчин зі світлою шкірною тканиною використовують хромсульфітцелюлозне дублення.

При суміщеному пікелюванні-дубленні-жируванні шубної овчини шкіри завантажують у пікельний розчин і додають 1,5 г/л хромового дубителя основністю 40–42 %. Через 12 год контролюють вміст кислоти (не більше 0,5 г/л), після чого заливають розчин тіосульфату натрію (2 г/л) і хромовий дубитель у розрахунку 2 г/л Cr_2O_3 ; рН підвищують карбонатом натрію до 3,5. Через 30 хв після додавання останньої порції дубителя процес переводять у стадію жирування. Температура зварювання дерми в кінці такого оброблення має бути не нижче 78 °С.

Для збереження пластичних властивостей шкірної тканини шкурки каракуля дублять в дуже м'яких умовах: температура – 30 °С і тривалість – 6–8 год. Використовується хромовий дубитель основністю 5–20 % та концентрацією 0,9 г/л. Через 4–5 год після додавання хромового дубителя температура зварювання має бути не менше 62 °С. В іншому випадку додається карбонат натрію – 0,5 г/л.

При ступінчастому пікелюванні виконується хромтіосульфатне дублення, яке забезпечує вищу еластичність шкірної

тканини порівняно з хромовим дубленням. У дубильний розчин після трьохгодинного оброблення солями хрому додають 10 г/л гіосульфату натрію.

Дублення шкірок кроля залежно від їх товщини або суміщують з пікелюванням, або проводять окремо за схемою [5]: пікелювання – пролежування – віджимання – розбивання – стругання – дублення.

При суміщеному дубленні після пікелювання в пікельний розчин заливають розчин гіпосульфату 8 г/л і через 1 год додають розчин хромового дубителя основністю 5 % при концентрації Cr_2O_3 0,5 г/л. Через 1 год додають решту хромового дубителя, але вже основністю 35–40 % у сухому виді.

Шкурки з товщиною шкірної тканини більше 0,7 мм після пікелювання і механічних операцій підлягають хромалюмо-гіпосульфітному дубленню в баркасі за температури 30 °С. Після гіпосульфіту додають сухий хромовий дубитель основністю 35–40 % концентрацією Cr_2O_3 1,5 г/л і алюмінієвого галуну 10–12 г/л. Тривалість процесу складає 6 год.

Шкурки хутровини весняних видів (байбак, ховрашок, кріт, хом'як, пацюк водяний) оброблюють хромовим дубителем основністю 35 % і концентрацією 0,9–1,5 г/л Cr_2O_3 залежно від товщини шкірної тканини.

Дублення шкірок хутровини *зимових видів* (лисиця, песець, білка, ондатра та ін.) в зв'язку з особливостями шкірної тканини і волосяного покриву виконують за різними методиками. Дублення лисиці та песця суміщують з пікелюванням. Витрати хромового дубителя основністю 15–20 % складають 0,7–0,9 г/л, тривалість процесу – 14–16 год.

Шкурки білки оброблюють протягом 2–2,5 год за $RK = 7$ і температури $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ хромовим дубителем основністю 10–15 % з витратою хрому 0,45–0,6 г/л залежно від сорту шкурок.

Дублення шкурок ондатри виконується протягом 12 год за температури $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ розчином дубителя основністю 30–35 %, до складу якого входять, г/л: сполуки хрому (III) – 0,9, гіпосульфит – 10 і алюмінієвокалієвого галуну – 10.

3.2 Структуруюча дія сполук алюмінію (III)

Виготовлення шкіри і хутра з використанням сполук алюмінію можна вважати одним з найстаріших видів дублення. Однак до цього часу сполуки алюмінію як самостійні дубителі використовувалися обмежено, хоча й надавали шкірам та шкірній тканині хутра деяких позитивних властивостей. Структуровані сполуками алюмінію шкіри мають значну пластичність, м'якість і наповненість, а також білий колір. Але шкіра алюмінієвого дублення менш стійка до дії тепла, окиснювачів, відновників та ензимів. При цьому їх температура зварювання становить лише $75\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Основними причинами слабого ефекту дублення сполуками алюмінію є нестабільність алюмокомплексів у водних розчинах, а також те, що вони зв'язуються лише, з однією групою колагену дерми, не забезпечуючи ефективне структурування волокнистої структури колагену.

Механізм фіксації колагеном дерми дубильних сполук алюмінію аналогічний сполук хрому (III). Однак на відміну від хромових алюмінієві дубильні комплекси при слабо

взаємодіють з колагеном. При цьому утворюються малостійкі сполуки. Саме цим пояснюється недостатня стійкість шкіри алюмінієвого дублення до дії води.

Слабкий зв'язок сполук алюмінію (III) з колагеном пояснюється кількома причинами: меншим, ніж при хромуванні колагену, числом зв'язків між суміжними молекулярними ланцюжками колагену дерми; координуванням алюмокомплексів в основному однієї карбоксильної групи білка, внаслідок чого не відбувається хімічного структурування колагену; витісненням функціональних груп колагену із внутрішньої сфери алюмокомплексу його сульфатними і гідроксильними групами. Особливо слабо зв'язується колаген з дубильними сполуками алюмінію, які приготовлені із галуни шляхом його підлужування розчином карбонату натрію. У цьому випадку отримують комплексні сполуки алюмінію із залишками мінеральних кислот, які легко розпадаються у воді на складові йони, тобто слабкий зв'язок таких сполук алюмінію з колагеном дерми зумовлюється нестабільністю їх у водних розчинах.

Стабілізація комплексів алюмінію солями двоосновних органічних кислот надає їм здатності міцніше зв'язуватись з функціональними групами колагену і не руйнуватись під дією води і концентрованої соляної кислоти. Такі комплекси алюмінію координують не лише карбоксильні групи колагену дерми, але і його спиртові групи. Дублення такими сполуками алюмінію суттєво підвищує температуру зварювання видубленої шкіри і забезпечує міцне зв'язування комплексів алюмінію з функціональними групами колагену. Аналогічна природа зв'язків і подібний дубильний ефект характерні для сполук

194

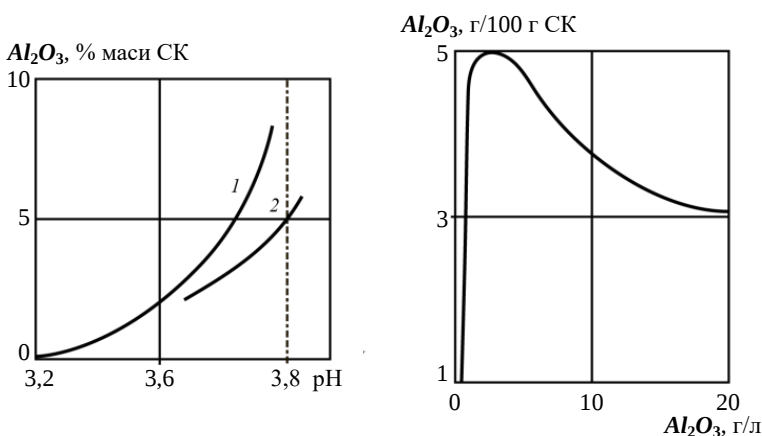
алюмінію, стабілізованих водорозчинними полімерами, які вміщують карбоксильні, гідроксильні та амінні групи, особливо амінополімерами і синтетичними дубителями. Це є наслідком зшивання молекулярних ланцюжків колагену дерми в міцну тримірну структуру завдяки координуванню функціональних груп суміжних молекулярних ланцюжків стабілізованими комплексами алюмінію.

Кількість алюмінієвих сполук, зв'язаних з колагеном, зростає з підвищенням їх основності й, відповідно, рН. Зв'язування сполук алюмінію відбувається в дуже вузькому інтервалі $\text{pH} = 3,5\text{--}3,8$ [17]. Вище цієї межі дублення припиняється внаслідок утворення осаду гідроксиду алюмінію (рисунок 3.9). Максимальне зв'язування сульфатних сполук алюмінію відбувається при концентрації $2,5\text{--}5,0$ г/л у перерахунку на оксид алюмінію (III). При вищій концентрації зв'язування знижується, що пояснюється збільшенням у внутрішній сфері алюмінієвих комплексів ацидогруп, які перешкоджають координуванню функціональних груп колагену (рисунок 3.10).

Аналогічно впливають на зв'язування сполук алюмінію з колагеном дерми хлорид і сульфат натрію, які додаються до їх розчинів. Підвищення концентрації аніонів цих солей перешкоджає фіксації сполук алюмінію колагеном дерми.

Алюмінієві комплекси, модифіковані органічними кислотами або іншими сполуками, зв'язуються з карбоксильними, а також зі спиртовими і гідроксильними групами колагену, утворюючи міцніші хімічні міжмолекулярні зв'язки. Також, інтенсивніше сполуки алюмінію зв'язуються з колагеном дерми за умови їх попереднього суміщення з іншими комплексо-

утворювачами, зокрема зі сполуками хрому. Це приводить до утворення поліадерних комплексів, які мають міцніші зв'язки з колагеном, що проявляють вищу стійкість до дії води. Найпростішим способом приготування стійких алюмохромових дубителів є змішування розчинів сполук хрому і алюмінію в процесі дублення, тобто суміщене оброблення напівфабрикату основними сполуками хрому і алюмінію



Примітка. Дубитель: 1 – сульфат алюмінію; 2 – хлорид алюмінію.

↑ Рисунок 3.9 – Залежність зв'язування колагеном сполук алюмінію від рН середовища та їх концентрації у розчині

Рисунок 3.10 – Залежність зв'язування сполук алюмінію ↑ з колагеном від їх концентрації

Комплексні сполуки, отримані при додаванні сульфату алюмінію або галуни до хромпіку в процесі відновлення хрому, значно міцніші й в більшій кількості зв'язуються з колагеном дерми. У цьому випадку утворюються дубильні сполуки, які вміщують поліадерні стійкі комплекси з йонами обох металів.

Дублення цими сполуками, особливо при додаванні формиату натрію в процесі їх приготування, дозволяє досягти вищого ступеня зв'язування сполук алюмінію і хрому, високої температури зварювання, а також підвищеного формування об'єму дерми.

Практично чисто алюмінієве дублення використовується дуже рідко і лише для виробництва тих видів шкіри та хутрового напівфабрикату, які експлуатуються в умовах відсутності підвищеної вологості. До таких типів шкір належить лайка, яку використовували як рукавичну чи одягову шкіру та для верху взуття, що використовується в обмежених умовах експлуатації.

Дублення голини при виготовленні лайки виконується таким складом матеріалів, %: алюмінієвий галун – 8; хлорид натрію – 2; пшеничне борошно високодисперсне – 16; яєчний жовток – 2–4; вода – 60. Борошно заливають водою з температурою не вище 30 °C і розмішують до стану густої однорідної маси, до якої потім додають емульсію яєчного жовтка і ретельно перемішують. Після цього додають розчини галуну і хлориду натрію. Алюмінієвий галун при розчиненні у воді утворює сірчану кислоту і основну сіль алюмінію, яка характеризується дубильними властивостями. Хлорид натрію запобігає утворенню бубняви напівфабрикату, але оскільки нейтральні солі сповільнюють зв'язування алюмінію з колагеном дерми, то дуже важливим є дотримання необхідного співвідношення між галуном і хлоридом натрію в межах 3–4 : 1. Борошно виконує функцію наповнювача, який надає шкірі м'якості, а яєчний жовток використовується як жирувальний матеріал. Напівфабрикат після м'якшення і промивання заван-

тажують у барабан, куди заливають приготовлену дубильну суміш. Процес дублення продовжується 3–4 год, під час якого після кожної години обертання барабан зупиняється на 5–10 хв. Закінчення дублення визначається побілінням напівфабрикату після його скручування. Оскільки при виробництві лайки за цим способом застосовуються харчові продукти, такий варіант оброблення сьогодні майже не використовується.

Найчастіше виконується алюмохромове дублення голини чи хутрових шкур, за яким проводиться попереднє або суміщене з хромовим чи наступне оброблення дерми сполуками алюмінію. Алюмохромове дублення при виробництві шкір для верху взуття із сировини ВРХ виконують таким чином [17]. У барабан з м'якшеною і промитою голиною заливають воду до $PK = 0,5$, а потім дозують, %: хлорид натрію – 4, алюмокалійовий галун – 2, біхромат – 0,3 і нейоногенну ПАР – 0,3–0,4. Через 5–7 хв обертання у барабан заливають 10 % розчин сірчаної кислоти в кількості 0,6–0,7 % і продовжують обертання 30 хв за $PK = 0,6–0,7$ і температури 20–23 °С.

Потім у той самий розчин вводять хромовий дубитель – 1,6–2,2 % основністю 38–40 %. Через 1,5 год обертання для підвищення основності дубителя у барабан додають розчин сульфату натрію – 1 %, а ще через 1 год – розчин карбонату натрію (0,2–0,4 %) у два–три прийоми з інтервалом 15 хв. Після одногодинного обертання барабана перевіряють продубленість напівфабрикату. Заключним етапом є його термооброблення за температури 40–45 °С і $PK = 1,5–2,0$ протягом 2 год при повільному обертанні барабана. Термооброблення забезпечує інтенсивне зв'язування дубителя з колагеном дерми без пролежування напівфабрикату.

Існує методика прискореного алюмохромового дублення м'якшеної голини ВРХ без попереднього пікелювання. Дублення виконують за РК – 0,5 і температури 32 °С протягом 3–4 год. Витрата матеріалів, %: хромовий дубитель основністю 30 % – 2 % Cr_2O_3 , алюмокалієвий галун – 2, ПАР нейоногенна – 0,4, хлорид натрію – 4. При цьому основність хромового дубителя не підвищують. Шкіра, вироблена за цією методикою відзначається м'якістю, еластичністю, немає дефектів стяжки і пухлинуватості, з чистою лицьовою поверхнею.

Відомі двостадійні способи дублення шкіряного напівфабрикату [17], спрямовані на зменшення витрат сполук хрому (III), а також на полегшення використання відходів спилку і стружки. Ці методи передбачають на першій стадії дублення голини використання сполук алюмінію, двоїння і стругання напівфабрикату, а на другій стадії – дублення хромовим дубителем з додаванням допоміжних речовин, які забезпечують необхідний ступінь дублення напівфабрикату. Після першої стадії отримують вологий напівфабрикат білого кольору. Він має бути досить пружним для виконання операцій віджимання та двоїння; достатньо продубленим для якісного стругання, з температурою зварювання дерми не нижче 70 °С.

При двостадійних способах дублення витрати Cr_2O_3 знижуються до 1,0–1,1 % внаслідок зменшення маси напівфабрикату на 50 % завдяки двоїнню, струганню та обрізуванню непридатних для використання частин напівфабрикату після першої стадії дублення. Використання сполук хрому при двостадійному дубленні складає 70–90 %, а концентрація дубителя у відпрацьованому розчині – 0,5–2 г/л Cr_2O_3 .

Двостадійні способи дублення є перспективними, оскільки вологий білий напівфабрикат може бути універсальним, який можна додублювати як сполуками хрому, так і рослинними чи синтетичними дубителями. Перевагу такого способу оброблення напівфабрикату доповнюють доступність і нетоксичність сполук алюмінію (III), простота технології отримання вологого напівфабрикату; легкість його сортування за призначенням та утилізації відходів виробництва.

3.3 Використання сполук цирконію (III) для структурування колагену дерми

Між сполуками цирконію і колагеном дерми можуть виникати міжмолекулярні зв'язки і монофункціональна взаємодія різноманітної природи. Однак значна частина цирконієвих сполук зв'язується з колагеном дерми сорбційно. При цьому в структурних елементах колагену дерми утворюється «екран» із сполук цирконію товщиною 8–15 нм. Хімічне зв'язування сполук цирконію з колагеном з утворенням зшивок молекулярних ланцюжків колагену дерми відбувається в основному через азотовмісні групи: гуанідинові аргініну та аміногрупи лізину і оксилізину. При цьому ізоелектрична точка колагену зміщується в бік нижчих значень рН (3,0–3,5). Взаємодія сполук цирконію з пептидними групами пов'язана з утворенням водневих чи слабких адсорбційних зв'язків. При цьому відбувається лише незначне структурування дерми, але суттєво формується її пористість і об'єм.

Зв'язування сполук цирконію з колагеном дерми і температура зварювання шкіри не залежать від основності

200

цирконієвих комплексів. Так, при зміні основності розчину сульфату цирконію від 0 до 50 % температура зварювання шкіряного напівфабрикату практично не змінюється 89–91 °С.

Основні сульфатні сполуки цирконію за інтенсивністю дубильної дії наближуються до сполук хрому. Дерма після цирконієвого дублення характеризується білим кольором, світлостійкістю, підвищеною стійкістю і опором до тертя, якісним ворсом після шліфування, стійкістю до дії поту та старіння. Температура зварювання шкіряного напівфабрикату цирконієвого дублення досягає 90–96°С.

Дублення основними сполуками цирконію дещо відрізняється від дублення солями хрому [21, 30]. Відмінності полягають насамперед у більшій швидкості та повноті протікання гідролізу сполук цирконію з утворенням кислого розчину, ніж у сполук хрому, а також в дещо іншій природі взаємодії дубильних сполук цирконію з колагеном дерми.

Якщо цирконієве дублення проводити так само, як і хромове, тобто після пікелювання, то для запобігання утворенню осаду гідроксиду цирконію, необхідно дуже інтенсивно пікелювати голину до рН 1,5–2,5. Витрати сірчаної кислоти при цьому в 1,5 рази більші, ніж при звичайному пікелюванні. Для сповільнення інтенсивної сорбції поверхнею голини сполук цирконію, їх попередньо модифікують форміатом натрію, або голину спочатку обробляють синтетичними дубителями, які мають сульфогрупи. В кінці дублення напівфабрикат нейтралізують до рН 3,2–3,4 розчином карбонату натрію. Потім дубильний розчин зливають, напівфабрикат промивають теплою водою і далі нейтралізують до рН 5,2–5,4.

Замість інтенсивного пікелювання перед цирконієвим дубленням голину також можна обробляти формальдегідом, дихромовою кислотою або дубильними полімерами, після чого додається цирконієвий дубитель. Попереднє зв'язування вказаних сполук з аміно- і пептидними групами колагену дерми сповільнює зв'язування дубильних сполук цирконію на першій стадії дублення, що сприяє збільшенню їх дифузії і глибшому та рівномірнішому розподілу в об'ємі дерми. Безпикельне дублення голини сполуками цирконію скорочує його тривалість в 1,5–2 рази, при цьому ефективніше використовуються дубителі та створюються умови для запобігання утворенню дефекту стяжки лицьового шару шкіряного напівфабрикату.

Оскільки голина поглинає дубильні сполуки цирконію при низьких рН, то нейтралізацію виконують в кінці дублення на відпрацьованому розчині. Використання карбонату натрію для нейтралізації призводить до зниження температури зварювання напівфабрикату. У зв'язку з цим розроблені способи нейтралізації із застосуванням слабколузжних аміносполук, таких як уротропін, диметилсечовина, фіксатор № 1-У, похідні фенолу, формальдегіду та сульфату амонію, а також закріплювач «Стійкий-2»¹³ та ін. Із неорганічних сполук для нейтралізації можна використовувати тринатрійфосфат у суміші з гідрокарбонатом натрію чи амонію.

Дублення пікельованої голини при виробництві шкір для верху взуття виконується за такою схемою. Після інтенсивного

¹³ Ацетатнокисла сіль продукту конденсації диціандіаміду з формальдегідом і гексаметилентетраміном.

пикелювання голину оброблюють синтетичними дубителями з витратою 4–8 %, молекули яких включають сульфогрупи або форміатом натрію в кількості 20 % маси цирконієвого дубителя. Форміат натрію додається у розчин двома прийомами: перед цирконієвим дубленням і при нейтралізації видубленого напівфабрикату. Після такого оброблення голини у розчин дозують сульфатоцирконат натрію у сухому виді в кількості 5–7 % ZrO_2 маси голини і хлорид натрію – 8–10 %; РК при дубленні становить 2,0–2,5. Дублення продовжують до повного проникнення дубителя в об'єм дерми і досягнення температури зварювання 92–96 °С.

Напівфабрикат залишають у робочому розчині на ніч з наступним обробленням карбонатом натрію з витратою 2 % до рН 3,2–3,4. Після промивання напівфабрикат направляється на стругання з наступною його нейтралізацією до рН 4,5–5,0. При рН близько 4,5 основні сполуки цирконію осаджуються повністю, а видублений напівфабрикат має найвищу стійкість до гідролізу. Замість карбонату натрію для нейтралізації також бажано використовувати вищевказані слабколузні реагенти.

Дублення непікельованої голини здійснюють таким чином. Після знезолювання і м'якшення голину обробляють формальдегідом чи дихромовою кислотою. Відпрацьований розчин зливають, у барабан заливають воду і послідовно дозують сульфат амонію і основний сульфат цирконію. Сульфат амонію додають для зниження зв'язування сполук цирконію на початку дублення. За температури зварювання напівфабрикату 92–96 °С проводиться нейтралізація до рН 3,2–3,4. Наступні операції виконують так само, як і дублення пікельованої голини.

Найчастіше дубильні сполуки цирконію використовують при комплексному дубленні у складі гетерополіядерних комплексних дубителів.

3.4 Структуруюча дія сполук титану (IV)

Структурування колагену дерми сполуками титану використовують у виробництві шкір для низу і верху взуття. Враховуючи недостатню наповненість шкіряного напівфабрикату, його додублюють природними і синтетичними дубителями.

Природа взаємодії з утворенням зв'язків між функціональними групами колагену та дубильними сполуками титану, як і при дубленні сполуками хрому, цирконію, алюмінію та іншими регентами, залежить від хімічного складу і будови титанового комплексу. Будова, склад та властивості дубильних сполук титану і комплексів цирконію аналогічні, тому можна сказати, що титанові комплекси реагують з тими самими функціональними групами колагену дерми, з якими взаємодіють і цирконієві комплекси, утворюючи зв'язки тієї самої природи.

Взаємодія титанових комплексів відбувається з гідроксильними, азотовмісними, карбоксильними та пептидними групами колагену і супроводжується зшиванням його суміжних молекулярних ланцюжків [17]. Дублення сполуками титану відрізняється від дублення сполуками хрому більшою швидкістю і повним гідролізом сполук титану з утворенням кислого

середовища. Зв'язування дубильних титанових комплексів з голиною може відбуватися в сильноокисному середовищі, а оптимальне значення рН при дубленні титановими сполуками – близько 2,0. На зв'язування сполук титану з голиною впливає основність та концентрація дубильного розчину. Найбільший ступінь зв'язування спостерігається при основності 40–60 % і концентрації дубильного розчину 40–60 г/л TiO_4 . Такі розчини швидко дифундують у структуру голини, сполуки титану рівномірно розподіляються в об'ємі дерми і температура зварювання напівфабрикату становить 80–85 °С, а при наступній нейтралізації підвищується до 100 °С. Нейтралізація при титановому дубленні необхідна для зниження кислотності дерми. Цей процес можна вважати завершенням дублення, оскільки при нейтралізації відбувається подальше зміцнення зв'язків фіксованих комплексів титану, що й підтверджується підвищенням температури зварювання шкіряного напівфабрикату. Як нейтралізуючі реагенти найефективніше використовувати уротропін, сульфід натрію, суміш уротропіну з сульфідом натрію та суміш тринатрійфосфату з карбонатом натрію. При підвищенні рН титанові комплекси осаджуються та інтенсивніше зв'язуються з колагеном. Витрати титанового дубителя, в основному, складають 10 % у перерахунку на TiO_4 .

При титансинтанному дубленні голину перед титановим дубленням обробляють сульфатом амонію з витратою 6 % за $\text{РК} = 1,5$ та температури 25–30 °С протягом 1 год. Дублення проводять у розчині сульфату амонію з витратами: сульфато-титанілату амонію 7 %, сульфід натрію та уротропіну по 1 %.

Карбонат натрію додають в кількості, необхідній для підвищення основності до 80 %. Температура розчину 25–30 °С, РК 1,5, рН 1–2. Сульфатотитанілат амонію завантажують в один прийом, основність підвищують у два прийоми. Уротропін і сульфід натрію дозують після наскрізного профарбовування напівфабрикату сполуками титану (IV). Температура зварювання напівфабрикату в кінці дублення має бути не нижчою 76 °С.

Для нейтралізації шкір використовують суміш уротропіну і сульфиту натрію з витратою 2 %. Процес виконують за РК = 1,5 і температури 25–30 °С до досягнення дермою і розчином рН 3,8. Сульфід натрію і уротропін дозують у два прийоми. Для прискорення процесу і рівномірного поглинання синтетичних дубителів у кінці нейтралізації рекомендують додавати в розчин біля 2 % синтетичних дубителів. У кінці нейтралізації температура зварювання має бути не нижчою 80 °С.

3.5 Структуруюча дія сполук заліза (III) та кремнію

Структуруюча дія сполук заліза на колаген дерми відома з початку XVIII ст., тобто значно раніше сполук хрому. При цьому їх практичне використання у технології дублення шкір тварин не набуло значного поширення через те, що при зберіганні та нагріванні у вологому середовищі видублені шкіри втрачали міцність і поступово руйнувалися.

Характер взаємодії комплексних сполук заліза з колагеном аналогічний взаємодії при хромовому дубленні [17]. Як показали дослідження, взаємодія дубильних сполук заліза з

білком пояснюється утворенням між ними координаційних зв'язків. Зв'язування колагеном з поліядерним комплексом заліза проходить шляхом впровадження функціональних груп білка у внутрішню сферу комплексу заліза. Через слабку стабільність поліядерних комплексів заліза його зв'язки з білками недостатньо стійкі – під дією води руйнується. Для підвищення стабільності комплексів заліза рекомендують вводити в дубильний розчин солі органічних кислот, які підвищують стійкість до гідролізу зв'язаних з білком комплексів. Одночасно ці речовини збільшують здатність дубителя незворотно зв'язуватися з колагеном і протистояти окиснювальній дії дубильних сполук заліза. В результаті дублена шкіра стає більш стійкою при зберіганні та експлуатації.

Як зазначалося, дубильні солі заліза у водних розчинах і зв'язаному з колагеном стані сильно гідролізуються з утворенням великої кількості кислоти, що і є однією з причин руйнування шкір залізного дублення. Другою важливою причиною руйнування шкіри є каталітична дія заліза при окисненні білків. Притаманні атомам заліза окиснювально-відновлювальні властивості призводять до відновлення сполук заліза (III) в сполуки заліза (II). Цей процес супроводжується окисненням колагену, внаслідок чого шкіра при зберіганні руйнується.

Комплексні сполуки заліза з лігандами органічних кислот також характеризуються вищою здатністю незворотно зв'язуватися з колагеном і протидіяти його окиснюванню. Однак повністю запобігти окиснювально-відновлювальний вплив заліза на колаген шкіри поки що не вдається.

Шкіри залізного дублення особливо сильно окиснюються і втрачають міцність після введення в них жирів чи жирних кислот. Після нагрівання міцність жированої шкіри залізного дублення знижується на 10–65 % залежно від природи жиру. Нагрівання за таких самих умов нежированих шкір не знижує їх міцності.

На міцність зв'язування дубильних сполук заліза з колагеном впливає сполучення їх з іншими мінеральними дубителями, зокрема із сполуками хрому, з утворенням гетерополіядерних дубильних комплексів.

Кремнієве дублення виконують свіжоприготовленими золями кремнієвої кислоти, причому використовують золі з вмістом оксиду кремнію (IV) не менше 30 г/л і рН 3,0–3,5 [34, 36]. Витрати кремнієвої кислоти складають близько 15 %. Пікельована голина після оброблення кремнієвою кислотою стає напівфабрикатом білого кольору, м'яким, стійким до дії світла, з температурою зварювання 60–64 °С. Слід відзначити, що отримані шкіри кремнієвого дублення в процесі зберігання стають крихкими і ламкими. Це пояснюється подальшою полімеризацією і дегідратацією кремнієвої кислоти на волокнах колагену і появою в дермі внаслідок цього силікатного каркасу. В зв'язку з цим дублення шкіряного напівфабрикату лише однією кремнієвою кислотою не набуло практичного використання.

Отримати шкіри задовільної якості можна при комбінуванні кремнієвої кислоти з іншими мінеральними дубильними сполуками, зокрема хрому, алюмінію та ін.

Розроблені також способи двофазного дублення шкір для низу взуття, зокрема з використанням хромсинтанних чи алюмосинтанних дубителів у першій фазі та хромсилікатних дубителів у другій фазі. Широкого використання набули кремнієві сполуки для наповнення шкіряного напівфабрикату.

3.6 Структурування колагену дерми гетерополіядерними комплексними сполуками

Колоїдно-хімічні особливості взаємодії колагену дерми з комплексними гетерополіядерними мінеральними дубителями передбачає врахування їх хімічного складу, диференціальної ролі функціональних груп колагену, природи і кількості можливих зв'язків між ними та умов взаємодії. При цьому комплекси металів координаційно взаємодіють з функціональними групами колагену дерми, утворюючи хімічні зв'язки у структурі білка. Слід відзначити, що при хромовому дубленні у внутрішній сфері комплексних сполук кордуються в основному йонізовані карбоксильні групи колагену дерми, при алюмінієвому – йонізовані карбоксильні та спиртові гідроксильні групи, при цирконієвому і титановому – основні азотовмісні та меншою мірою пептидні групи колагену.

Взаємодія комплексних гетерополіядерних мінеральних дубителів з колагеном дерми відрізняється від його взаємодії з індивідуальними дубителями тим, що кількість утворених міжмолекулярних зв'язків у структурі колагену в першому випадку не адитивне сумі зв'язків порівняно з другим

варіантом взаємодії. Це обумовлено в першу чергу різним розміром, стійкістю і реакційною здатністю частинок гетерополіядерних комплексів та їх складових.

Реакційна здатність гетерополіядерних комплексних дубителів залежить від низки чинників, основними з яких є [17]: природа і співвідношення компонентів, основність, рН розчину та характер підготовки дерми напівфабрикату. При взаємодії комплексних мінеральних дубителів з колагеном дерми можлива конкуренція між інгредієнтами гетерополіядерної сполуки за одні й ті самі функціональні групи колагену. При цьому в деяких випадках це призводить до їх витіснення з дерми. Така ситуація може спостерігатися при дубленні гетерополіядерним дубителем на основі алюмінію та хрому. Зокрема, зростання частки алюмінію в хромалюмінієвому дубителі 1 : 1–2 відбувається витіснення хрому з дерми і зниження ефекту дублення. Це обумовлено тим, що хром, як і алюміній, реагує в основному з карбоксильними групами колагену.

При використанні солей хрому чи алюмінію із сполуками цирконію чи титану, які доповнюють один одного у взаємодії з функціональними групами колагену дерми, на реакційну здатність комплексного мінерального дубителя впливає тільки співвідношення компонентів у його складі. При обробленні йонообмінних полімерів розчинами алюмоцирконієвих дубителів із співвідношенням алюмінію і цирконію від 1 : 1 до 5 : 1 зв'язування алюмінію і цирконію зростає до співвідношення $Al : Zr = 3 : 1$. Подальше зростання цього співвідношення призводить до зниження їх зв'язування з колагеном дерми.

При збільшенні у співвідношенні Al : Zr долі алюмінію від 1 : 1 до 3 : 1 зростає температура зварювання дерми і вміст у ній дубильних речовин, а при співвідношенні 4 : 1 ці показники помітно знижуються. Така закономірність пояснюється тим, що при співвідношенні Al : Zr до 3 : 1 кількість алюмоцирконієвих комплексів збільшується, але при співвідношенні 4 : 1 і більше їх реакційна здатність по відношенню до функціональних груп колагену знижується внаслідок утворення насичених гетерополіядерних комплексів, у яких один атом цирконію оточений чотирма атомами алюмінію. Оскільки в алюмоцирконієвих комплексах цирконій є найбільш реакційноздатною частиною, то його екранування атомами алюмінію послаблює дубильну дію комплексу.

Підвищеними дубильними властивостями характеризуються хромцирконієві комплекси з масовим співвідношенням $ZrO_2 : Cr_2O_3 = 5-0,3 : 1$. Зрозуміло, що максимальне число атомів хрому чи алюмінію, які взаємодіють з одним атомом цирконію чи титану, в гетерополіядерному комплексі не може перевищувати 4, а максимальне число атомів цирконію чи титану, які відповідають одному атому хрому чи алюмінію, дорівнює 3. В інших співвідношеннях, коли існує надлишок одного з компонентів, комплексні дубителі складаються з двох компонентів – гетерополіядерних комплексів та солі металу, яка перебуває в надлишку.

При використанні розчинів комплексних мінеральних дубителів з більш високим рН підвищується ефект дублення. Це пояснюється утворенням у розчині комплексів вищої основності, а також підсиленням реакції гетерополіядерного

комплексоутворення та збільшенням числа активних гетерополіядерних комплексів, оскільки за підвищення рН зростає концентрація ОН-груп, які відіграють значну роль у їх утворенні.

Іноді під поняттям «комплексне мінеральне дублення» розуміють послідовні оброблення голини окремими видами мінеральних дубителів, маючи на увазі те, що у цьому випадку гетерополіядерні дубильні комплекси утворюються в структурі дерми. Хоча це дійсно так, але таке послідовне комбіноване мінеральне дублення у виробництві шкір для верху взуття не сприяє інтенсифікації і стандартизації технологічних процесів. Послідовне комбіноване мінеральне дублення застосовували на першому етапі його використання, але з розробкою способів отримання стандартних комплексних мінеральних дубителів воно поступово втратило своє значення.

Поряд зі значною структуруючою дією комплексні мінеральні дубителі характеризуються ефективним наповнюванням напівфабрикату, а також надають шкірам високої шліфуємості. Це особливо важливо при використанні комплексних мінеральних дубителів для виробництва шкір сировини ВРХ великих мас.

Змінюючи співвідношення комплексоутворювачів у складі гетерополіядерного дубителя, можна активно впливати на певні властивості шкіри та шкірної тканини хутра. Зокрема, якщо шкірам необхідно надати підвищеної термостійкості, то в складі комплексного дубителя повинні переважати атоми хрому, якщо пластичності – атоми алюмінію; необхідного ступеня наповнення – атоми цирконію. Сульфати титану і

алюмінію також прискорюють розчинення сульфатоцирконату натрію і підвищують стійкість комплексних дубителів до гідролізу і випадання в осад. В результаті цього зростає ефективність використання обладнання і скорочується виробничий цикл.

Хромалюмінієве дублення є прикладом раннього використання комплексних мінеральних дубителів у виробництві шкір для верху взуття. Воно скорочує до 50 % витрати сполук хрому заміною їх солями алюмінію без зниження ефекту дублення; сприяє швидшій дифузії, вищому ступеню відпрацювання розчину і рівномірнішому розподілу хрому в об'ємі дерми, а також отриманню м'якої шкіри з приємним зовнішнім видом та збільшеним виходом площі шкір.

Порошковий хромалюмінієвий дубитель у співвідношенні $Al_2O_3 : Cr_2O_3 = 2 : 1$ використовується для виробництва шкір білого кольору і світлих тонів. Його застосування скорочує цикл виробництва на 3–4 год, зменшує витрати води і сполук хрому в стічних водах, підвищує якість ворсу та сприяє більш рівномірному профарбовуванню шкір – велюру і нубуку.

Висока реакційна здатність хромалюмінієвого дубителя по відношенню до колагену дерми зумовлює підвищену його гідротермічну стійкість і пористість, а також меншу жорсткість порівняно з напівфабрикатом хромового дублення. При хромалюмінієвому дубленні, щоб досягти більшої фіксації колагену дерми не лише сполук алюмінію, але й хрому, в їх розчині часто додають різноманітні маскувальні реагенти аніонного типу – глутаровий альдегід або формальдегід, синтетичні полімери дубильного типу та інші допоміжні речовини.

Хромцирконієве дублення – один з найперспективніших видів комплексного мінерального дублення. Практично встановлено, що при переробці шкур ВРХ важких мас оптимальні результати одержують при масовому співвідношенні в комплексному дубителі $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2 = 1 : 0,3\text{--}0,5$. При цьому напівфабрикат має вищу температуру зварювання і рівномірне наповнення всіх топографічних ділянок порівняно з індивідуальними дубителями. При масових співвідношеннях $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2$, які перевищують $1 : 0,6$, значною мірою підвищуються наповнювальні властивості комплексного дубителя.

Враховуючи високі наповнювальні та ущільнювальні властивості хромцирконієвого дубителя, для попередження появи жорсткості в шкірі рекомендується проводити попереднє жирування перед дубленням. Використання жирувальних сполук катіонного типу дає можливість отримати еластичні шкіри, без стяжки лицьового шару. При цьому полегшується їх віджимання, стругання чи двоїння напівфабрикату, в більшій мірі використовується дубитель з розчину та знижуються витрати шкіряної сировини. При попередньому жируванні в процесі дублення жирові частинки рівномірно розподіляються в об'ємі дерми. Цей ефект також проявляється при жируванні на стадії фарбувально-жирувальних процесів.

Шкіри хромцирконієвого дублення добре шліфуються з отриманням низького рівного ворсу по всій площі; характеризуються меншим зниження товщини після сушіння порівняно зі шкірами хромового дублення, що свідчить про ефективне формування їхньої структури. Отримана шкіра має

214

рівномірний вміст сполук хрому і цирконію в різних топографічних ділянках, при цьому в дермі спостерігається стабільне їх співвідношення. Хромцирконієве дублення виконують після пікелювання голини чи після безпикельного оброблення з використанням дихромової кислоти, диціандіамідного полімеру та ін.

Хромцирконієве дублення також ефективно використовується у виробництві шкір для верху взуття із овчини. При цьому дубитель ущільнює і наповнює пухку дерму шкіур овчин, підвищує їх опір до розриву і появи тріщин лицьової поверхні, зменшує видовження і знижує розбіжності фізико-механічних показників шкіри за площею.

Підготовку до дублення виконують солюванням за $PK = 0,7$ і температури $25-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17] з витратою, %: хлориду натрію – 5; сульфату амонію – 5; 50 % гасової емульсії – 3. При цьому знежирювання голини суміщується із солюванням. Дублення виконується на відпрацьованому сольовому розчині за $PK = 0,7$. У барабан завантажують сухий хромцирконієвий дубитель основністю 28–32 % з витратою 1,7–1,8 % Cr_2O_3 . Основність дубителя підвищують уротропіном або вуглеамонійною сполукою з витратою 0,1–0,2 % за тривалості дублення 4–6 год.

При використанні комплексного хромцирконієвого дубителя для дублення голини із *шкур свиней* проводять попереднє оброблення з використанням диціандіамідного полімеру (1–1,5 год до повного відпрацювання розчину). Голину оброблюють за $PK = 0,4-0,5$ і температури $32-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Витрати хлориду натрію – 5 %; полімеру ДДАМ – 1,5–2,0 % у перерахунку на азот. Дублення виконують на відпрацьованій

рідині комплексним дубителем у співвідношенні $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2 = 1 : 0,3$ і основністю 28–32 % з витратою 1,8–2,0 % Cr_2O_3 ; знежирювання – в процесі дублення 50 % гасовою емульсією з витратою 2–3 % залежить від вмісту жиру в голині. Основність дубителя підвищують уротропіном через 2–3 год від початку дублення. Витрати уротропіну – 0,25–0,3 % до рН дерми 4,0–4,5. Через 4–5 год контролюють продубленість дерми, температура зв'язування якої має бути понад 120 °С.

Підвищена дифузійна здатність, високі наповнювальні та ущільнювальні властивості та інші позитивні характеристики хромцирконієвого дубителя дозволяють ефективно використовувати його в процесі дублення у виробництві шкір для верху взуття із сировини ВРХ, овчини і сировини свиней та отримувати шкіри з підвищеними експлуатаційними властивостями. Підвищене відпрацювання дубильного розчину значно знижує вміст хрому у відпрацьованому розчині та відповідно у стічних водах.

Хромтитановим дубленням отримують шкіри, які за якістю не поступаються шкірам хромового дублення. Проте дубильні властивості хромтитанового дубителя дещо слабші, ніж хромцирконієвого, тому вони не набули широкого використання у виробництві шкір для верху взуття. Однак низька вартість сполук титану, їх висока наповнювальна здатність можуть свідчити про перспективу використання хромтитанового дублення.

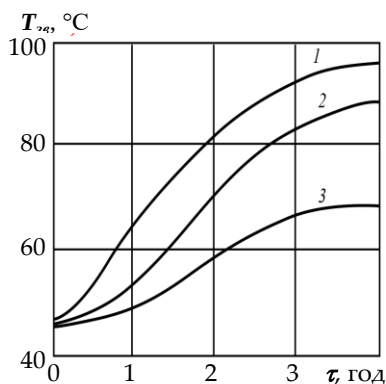
Алюмоцирконієве дублення рекомендується застосовувати при виробництві шкір для верху взуття із овчини. Комплексний дубитель зміцнює і наповнює пухку структуру

дерми овчини [39], підвищує однорідність фізико-механічних властивостей за топографічними ділянками шкіри, надає напівфабрикату білого кольору. При цьому процес дублення проходить за вищих значень рН розчину, досягається вища температура зварювання дерми; дубильні речовини поглинаються в більшій мірі порівняно з вихідними інгредієнтами.

У складі алюмоцирконієвого комплексу сполуки алюмінію проявляють вищу реакційну здатність відносно функціональних груп колагену дерми, а також незворотно відкладаються в структурі напівфабрикату разом із сполуками цирконію [17]. Ефективніше поглинання сполук цирконію з розчину при використанні сульфатоцирконату натрію зумовлене не лише більшою реакційною здатністю гетерополідерних комплексів, але й дещо меншими розмірами алюмоцирконієвих сполук порівняно з цирконієвими.

Швидкість підвищення температури зварювання дерми при алюмоцирконієвому дубленні значно вища, ніж при алюмінієвому чи цирконієвому дубленні, що можна пояснити більшою швидкістю перерозподілу частинок комплексного мінерального дубителя та їх вищою реакційною здатністю. Про високі дубильні властивості алюмоцирконієвого дубителя порівняно з сульфатоцирконатом натрію свідчить рисунок 3.11.

Міцне комплексоутворення сульфатів алюмінію з дубильними сполуками цирконію і титану є основою для отримання алюмоцирконійтитанового дубителя із співвідношенням $Al : Zr : Ti = 3 : 0,5 : 0,5$. Часткова заміна сполук цирконію титановими знижує собівартість комплексного мінерального дубителя, зберігаючи його дубильні властивості.



Примітка. Дубитель: 1 – алюмоцирконієвий; 2 – сульфатоцирконат натрію, 3 – сульфат алюмінію.

**Рисунок 3.11 – Залежність гідротермостійкості
голини від виду дубильного розчину сполук алюмінію**

Алюмоцирконійтитановим дубленням у виробництві шкір для верху взуття із овчини отримують добре наповнені та зміцнені шкіри з гладкою щільною лицьовою поверхнею білого кольору. Перевагою цього способу є простота і технологічність приготування дубильного розчину. Хромцирконійтитановий дубитель такого складу надає шкірам підвищених фізико-механічних властивостей. Дубитель можна використовувати для дублення та додублювання напівфабрикату при виробництві шкір для верху взуття. Згідно технологічного процесу голину обробляють хромцирконійтитановим дубителем при співвідношенні $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2 : \text{TiO}_2 = 1 : 0,25 : 0,25$ за РК = 0,6 і температури 20–25 °С. Витрати дубителя основнію 20–40 % складають 1,8–2,5 % Cr_2O_3 залежно від виду шкіряної сировини. Через 3–4 год від початку дублення підвищують основність дубителя, а ще через 2 год визначають температуру зварювання напівфабрикату, яка має бути не нижче 120 °С.

4 ВЗАЄМОДІЯ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ З ОРГАНІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ

Органічне дублення шкіряного і хутрового напівфабрикату виконують з використанням природних і синтетичних речовин різного хімічного складу. Найпоширенішими є оброблення напівфабрикату екстрактами рослинних дубильних речовин, основною складовою частиною яких є таніди, і синтетичними дубильними речовинами, серед яких знаходяться повні замінники дефіцитних танідів. Їх спільне використання дає змогу прискорити процес танідного дублення, отримати шкіри, відмінні від шкір мінерального дублення, і знизити їх собівартість.

У виробництві окремих видів шкір, а іноді хутра, використовуються низькомолекулярні дубильні речовини, до яких належать альдегіди та жири з дубильними властивостями. Ці реагенти, як і складні органічні дубителі, додають шкірам специфічних властивостей.

4.1 Використанням танідів і синтетичних сполук для формування колагену дерми

Таніди – це дубильні речовини з широким діапазоном властивостей, які залежать від їх природи й частково змінюються внаслідок тих чи інших обробок, а також умов використання, тому за допомогою танідів можуть бути видублені різноманітні шкіри: від надто тонких і м'яких з ніжною

лицьовою поверхнею до товстих і жорстких з високим модулем пружності, як, наприклад, шкіри для низу взуття цвяхових методів кріплення. Таніди використовують також при дубленні шубних овчин.

Танідне дублення в чистому виді майже не застосовується. Як правило, його виконують після хромування голини чи оброблення іншими мінеральними дубителями. Природні таніди мають дуже різні властивості, тому при дубленні комбінують кілька їх видів, суміщуючи із синтетичними. Таніди мають високу формувальну здатність, надають напівфабрикату повноти, стійкості до зміни розмірів за різної вологості та антисептичних властивостей.

Спрощено процес дублення танідами можна поділити на дві стадії [11, 13]: дифузія частинок дубителя у об'єм дерми до активних центрів колагену та хімічне зв'язування внаслідок взаємодії танідів з цими центрами.

Дифузія танідів у дерму, що має складну будову, відбувається набагато повільніше ніж взаємодія. Тому тривалість танідного дублення визначається швидкістю дифузії. Однак практично дифузія і взаємодія дубителів з наступним зв'язуванням відбуваються паралельно.

Дифузію танідів у голину при дубленні в нерухомій апаратурі, зокрема у чанах, можна розглядати як процес підпорядкований закону Фіка: маса речовини, що дифундує, пропорційна градієнту концентрацій (перепаду), температурі й часу дублення та обернено пропорційна розміру частинок дубителя і в'язкості розчину.

Відхилення дійсного процесу від закону Фіка, пов'язано із взаємодією танідів і синтетичних дубителів з колагеном на

шляху дифузії, а також зі зміною радіуса частинок у процесі дифузії. Однак загальна закономірність протікання процесу дублення голини в нерухомій апаратурі зберігається. Під час дублення в рухомій апаратурі дифузія має менше значення, оскільки таніди чи синтетичні дубителі в напівфабрикат проникають під впливом механічних впливів.

Дифузія дубителів у голину має бути рівномірною й швидкою. Взаємодія з колагеном, що є супутником дифузії дубителів, відбувається практично одночасно. Як тільки деяка частина дубителів проникає в голину, вона одразу починає взаємодіяти з активними центрами структурних елементів колагену. При цьому процес дифузії не повинен припинятися – нові кількості дубителя проникають у товщу дерми й дифундують до дрібніших, глибше розташованих елементів її структури.

Внаслідок дифузії танідів і синтетичних дубителів у голину, як і під час хромового дублення, профарбовування напівфабрикату змінюється, починаючи з поверхневих шарів і поступово досягаючи середнього. Визначення ступеня профарбування є одним із методів контролю процесу танідносинтанного дублення. Непрофарбовані чи недостатньо профарбовані середні шари дерми в найщільніших топографічних ділянках свідчать про незавершеність процесу дублення чи неправильне його проведення – непродуктивність.

Взаємодія дубителів з активними групами колагену відбувається в областях його неупорядкованої структури. Области з упорядкованим розташуванням поліпептидних ланцюжків залишаються незмінними, оскільки дубителі такого

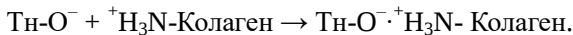
типу взаємодіють з їх активними групами лише на поверхні. Це підтверджується тим, що рентгенограми дубленого та недубленого колагену мають подібні інтерференції, тобто в дубленому колагені залишаються непродуктованими впорядковані поліпептидні ланцюжки білкової структури. Наявність у шкірі танідного дублення непродуктованих ділянок підтверджується також іншими експериментальними даними.

Рослинні й синтетичні дубителі сорбуються в порах і капілярах внутрішньої поверхні колагену. Їх сорбційна активність зумовлена, звичайно, здатністю частинок до приєднання насамперед за допомогою водневих зв'язків. Із збільшенням молекулярної маси дубителя голина структурується інтенсивніше. Ступінь продубленості дерми виражають числом чи коефіцієнтом продубленості K_{Π} – відношенням кількості незворотно зв'язаних дубильних речовин і танідів D_3 до голинної речовини шкіри, виражене у відсотках:

$$K_{\Pi} = 100 \cdot D_3 / \text{ГР}.$$

Активними центрами взаємодії неупорядкованих ділянок поліпептидних ланцюжків з негативно зарядженими дубителями є аміногрупи, пептидні групи тощо. Адсорбовані таніди й синтетичні дубителі разом з дубильними речовинами, які продифундували у шкіряний напівфабрикат на заключній стадії дублення і не провзаємодіяли з колагеном, належать до дубильних речовин, що вимиваються водою.

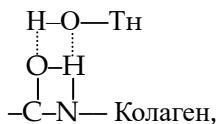
Негативно заряджені, частинки танідів взаємодіють з позитивно зарядженими групами колагену з утворенням зв'язків йонного типу:



Йонний тип взаємодії виникає на значних відстанях (до 10 нм) і зумовлює більш щільне зближення частинок дубильних речовин з білком, що забезпечує виникнення одного з найміцніших хімічних зв'язків – ковалентних. Найімовірнішим для танідного дублення є реакція конденсації:



Пептидні групи колагену взаємодіють з активними групами танідів з утворенням водневих зв'язків. Прикладом може бути схема:



де точками позначено водневі зв'язки.

Така взаємодія стає можливою, якщо відстань між групами -CONH- і фенольними гідроксилами танідів не перевищує 0,5 нм. Наявність зв'язків підтверджується в першу чергу, відсутністю в дубленого колагену біуретової реакції на наявність пептидних груп.

Різноманітність типів зв'язків танідів з колагеном створює необхідність пізнання суті процесу дублення. Для регулювання процесу танідного дублення важливо знати, які типи взаємодій танідів з колагеном визначають основні властивості готової продукції – шкіри.

Значну кількість танідів із шкіри видаляє суміш ацетону з водою. Після оброблення такою сумішшю шкіра втрачає свої властивості, хоча водно-ацетонова суміш не руйнує зв'язків

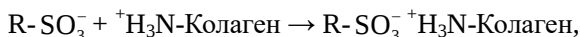
ковалентного типу й таніди, скріплені з колагеном дерми цими зв'язками, залишаються в структурі. Однак, як було показано, вони не визначають процес перетворення голини в шкіру.

Видалення аміногруп лізину внаслідок дезамінування не впливає суттєво на кількість зв'язаних танідів і термостійкість шкіряного напівфабрикату. Отже, дезамінування не змінює ступеня формування дерми, але воно незначно знижує стійкість шкіри до ензимного оброблення трипсином. Блокування гуанідинових залишків у аргініну більш суттєво позначається на властивостях шкіри.

Послідовне дублення спочатку синтетичними дубителями типу ароматичних сульфокислот, а потім танідами з наступним промиванням дає змогу спрямувати взаємодію танідів лише з пептидними групами, оскільки таніди не утворюють міцних зв'язків з гідроксильними і карбоксильними групами колагену. Зіставлення коефіцієнтів продубленості для дубленого таким чином колагену, колагену з блокованими гуанідиновими групами й нормально видубленого колагену танідами дає змогу встановити частку зв'язаних танідів з аміно- й гуанідиновими групами шкіри. Виявляється, що на частку гуанідинових груп припадає 20 % танідів, які провзаємодіяли з колагеном дерми, а решта танідів, зв'язані пептидними групами за допомогою водневих зв'язків, вимиваються водою. Підвищена міцність зв'язування деяких частинок танідів з колагеном пояснюється одночасним утворенням кількох зв'язків у одній і тій самій ділянці; при цьому виникають більш вигідні в енергетичному відношенні цикли, зокрема п'ятичленні.

Синтетичні дубителі типу сульфокислот ароматичних вуглеводнів реагують з аміногрупами колагену, утворюючи

зв'язки йонного типу:



де R – радикал сульфованої сполуки дубителя, з яким зв'язана сульфогрупа.

На відміну від інших сильних кислот такі синтетичні дубителі не призводять до набухання голини. Міцність зв'язків сульфокислот залежить від розмірів дубильних частинок. Зокрема, нафтілсульфокислота може бути вимита з голини, антраценсульфокислота зв'язується з колагеном більш міцно. Найвищі технологічні властивості мають синтетичні дубителі з молекулярною масою 400–600. Отже, міцніші зв'язки з колагеном спостерігаються у конденсованих реагентах.

Сульфоароматичні кислоти, зважаючи на йонний тип зв'язків з колагеном, не вимиваються зі шкіри водою, не видаляються повністю водно-ацетоною сумішшю й слабким розчином карбонату натрію. Стійкий ефект взаємодії спостерігається в тому разі, коли в молекулі сполуки сульфоароматичної кислоти, використаної для оброблення колагену, є не менше трьох шестичленних ароматичних циклів, зв'язаних між собою за типом антрацену чи місточками, до яких належать метиленові. Крім того, водневі зв'язки, які завжди присутні, перешкоджають дисоціації зв'язків йонного типу.

Однак синтетичні дубителі, що є сульфоароматичними кислотами, мають надто низьку формувальну здатність, а видублені ними шкіри характеризуються низькою термостійкістю. Температура зварювання такої шкіри мало відрізняється від температури зварювання голини. Але шкіри, видублені

фенолсульфокислотами, сформовані в більшій мірі й мають вищу гідротермічну стійкість. Це вказує на те, що оксигрупи, які присутні в молекулах дубителя, справляють значний вплив на процес дублення. Аналогічно, як і при дубленні сульфоароматичними кислотами, аміногрупи колагену взаємодіють з сульфогрупами фенолсульфокислот, утворюючи зв'язки йонного тилу, але фенольні гідроксиди додатково взаємодіють з пептидними групами, що підвищує формування структури колагену. Ефективніше формування структури пояснюється розклинювальним впливом фенольних гідроксидів між групами $-\text{CO}-\text{NH}-$ суміжних ланцюжків поліпептидів. У цьому разі велике значення має скріплення структури колагену дубильними частинками.

Лігносульфонові та β -нафтолсульфокислоти взаємодіють з пептидними групами колагену з утворенням незначної кількості водневих зв'язків внаслідок наявності в цих дубителях малої кількості гідроксидів і порівняно великої відстані між ними.

Висока формувальна й наповнювальна здатність резорцинових дубителів підтверджує припущення про взаємодію фенольних гідроксильних груп з пептидними групами колагену. Отже, синтетичні дубителі цього типу поведуться як таніди.

Рослинні та синтетичні дубителі, як і колаген, мають численні реакційноздатні групи [12]. Розташовуючись на поверхні структурних елементів колагену, дубильні частинки у виді агрегату молекул реагують з декількома активними центрами декількох поліпептидних ланцюжків, утворюючи між ними

міцніші зв'язки, які зумовлюють скріплення колагенової структури. При цьому характер зв'язків, а отже, й міцність фіксації частинок дубителів можуть бути різними.

Таким скріпленням структури добре пояснюється підвищення температури зварювання напівфабрикату в процесі дублення. Дубителі, частинки яких не мають достатніх розмірів і необхідної кількості реакційноздатних груп, у меншій мірі можуть утворювати міжмолекулярні зв'язки зі структурними елементами колагену дерми, а отже, підвищувати температуру зварювання напівфабрикату. Це наочно видно на прикладі синтетичних дубителів типу неконденсованих сульфоароматичних і лігносульфонових кислот, які надають шкірі низької термостійкості.

Температура зварювання дубленого напівфабрикату зумовлена наявністю в ньому хімічних зв'язків, що протистоять гідролізу у воді при порівняно високій температурі. Водночас термостійкість напівфабрикату збільшується при його пролежуванні після дублення й висушуванні; чим пояснюється підвищення вмісту незворотно зв'язаних дубильних речовин. Термостійкість шкіри також підвищується після видалення з неї танідів, що легко вимиваються водою. Пояснюється це тим, що одночасно видаляються найпростіші феноли й кислоти, які знижують температуру зварювання шкіри, а також, тим, що внаслідок видалення баластних речовин зближуються структурні елементи й між ними відновлюються чи утворюються нові додаткові зв'язки.

Незважаючи на те, що одночасно з дифузією дубителя в об'єм дерми спостерігається його зв'язування і ці важливі тех-

нологічні процеси, що переплітаються, справляють взаємний вплив один на одного, методично вигідно розглядати їх відокремлено й послідовно – дифузія та зв'язування.

Дифузія танідів як складних органічних дубильних речовин у голину, її рівномірність і швидкість зумовлені низкою чинників: видом сировини, підготовкою голини, природою дубильного розчину, його концентрацією та температурою, рН голини і дубильного розчину, присутністю нейтральних солей та механічними впливами.

Вид сировини значною мірою впливає на швидкість і рівномірність дифузії. Так, у голину, отриману з пухких шкур, зокрема верблюжих, частинки дубителя проникають швидше, ніж у голину зі щільної сировини, зокрема кінських хазів. Швидкість дифузії та її рівномірність визначаються також топографічними ділянками сировини. Після однакового проведення підготовчих технологічних процесів дифузія танідів у ділянку чепрака відбувається повільніше, ніж у поли, зокрема шкур ВРХ. Топографічні ділянки шкур різної щільності зумовляють неоднакову рівномірність дифузії.

Підготовка голини залежить від виду шкіри, для якої голина призначена, виду сировини й режиму проведення процесу дублення [17]. Оскільки метою підготовки є збільшення проникності голини з тим, щоб полегшити дифузію частинок дубителя, то під час підготовки суттєве значення має поділ колагенових волокон. Цілком зрозуміло – чим в більшій мірі поділені волокна під час зоління, тим легше за інших рівних умов відбуватиметься дифузія дубильних частинок у голину й тим вірогідніша їх взаємодія з розкритою

228

внутрішньою поверхнею. Однак високий ступінь поділу колагенових волокон спричинює м'якість і пухкість вичиненої шкіри, що для деяких типів шкір недопустимо, зокрема для технічних.

Знезолена голина має вузькі капіляри (менше 1 мкм), тому вона практично непроникна для дубильних частинок. Порівняно високу проникність забезпечує сильне пікелювання голини, а також її оброблення концентрованими розчинами деяких солей, які мають сильний зневоднювальний вплив, зокрема сульфатом амонію. Однак, усі ці оброблення зворотні.

Високу дифузійну здатність створює хромовання, що закріплює ефект досягнутий під час пікелювання. Великий інтерес становить оброблення голини синтетичними дубителями типу сульфоароматичних кислот. Найстійкішу щодо води й проникну для дубильних частинок голину створюють обробленням конденсованим β -сульфонафтолом.

Природа дубильного розчину визначається видом дубильної речовини, ступенем її дисперсності, агрегативної та сорбційної стійкості, ступенем відпрацьованості технологічних розчинів після оброблення попередніх партій тощо.

Залежно від виду дубильної речовини розмір частинок значно змінюється і в голину однакової підготовки вони, звичайно, будуть дифундувати з різною швидкістю. При обробленні голини розчинами дубильних екстрактів у насамперед на поверхні адсорбуються високоагреговані частинки танідів, що мають малу сорбційну стійкість. Наявність у розчині великої кількості частинок, що обмежено проникають у голину, призводить до закупорювання шляхів дифузії, тому

процес профарбовування голини буде гальмуватися. Одночасно в об'єм голини спрямовуються високодисперсні таніди й нетаніди. Останні не зв'язуються з колагеном і внаслідок цього поглинаються голиною у відносно невеликих кількостях. Високодисперсні частинки танідів на активних центрах при появі достатнього простору для розміщення агрегатів танідів можуть знову агрегуватися внаслідок високої їх лабільності.

Відпрацьовані розчини порівняно зі свіжими мають нижчу концентрацію танідів. Чим більш відпрацьовані розчини, тим менш інтенсивно відбувається дифузія танідів, а отже, зв'язування. До моменту досягнення наскрізного профарбування таніди розподіляються в напівфабрикаті нерівномірно. Більша їх частина розташована в поверхневих шарах напівфабрикату. Для більш рівномірного їх розподілу потрібен певний час. Пояснюється це тим, що дифузія танідів у голину стерично утруднена через наявність твердого каркасу колагенової структури і коефіцієнт внутрішньої дифузії відповідно менший від коефіцієнта зовнішньої дифузії. Коефіцієнт дифузії залежить від природи дубильних частинок, їх стану та концентрації розчину. Отже, для танідів різної природи коефіцієнт дифузії буде різним.

Концентрація й температура впливають на швидкість дифузії згідно із загальними положеннями закону Фіка, який, однак, не може бути повністю застосованим до процесу дублення зважаючи на явища, які ускладнюють цей процес. Підвищення концентрації дубильних речовин, як і підвищення температури процесу в межах, передбачених відповідними методиками, зумовлює прискорення дифузії дубильних

230

частинок у голину.

pH голини й дубильного розчину значною мірою впливають на дифузію танідів. У набуваннях сильно кислу голину таніди проникають надто повільно. Дифузію танідів, звичайно, прискорює підвищення pH. До нейтрального значення pH це пояснюється зниженням зв'язування і зростаючою дисперсністю танідів. У лужному середовищі дисперсність танідів значно зростає внаслідок утворення їх солей – танатів. Синтетичні дубителі типу сульфоароматичних кислот мають pH оптимальної дифузії 1,5–2,5. Але, оскільки ці дубителі самостійно не застосовуються, pH дубильного розчину звичайно регулюють за основним компонентом суміші.

Нейтральні солі сприяють збільшенню частинок дубильних речовин та швидкості їх проникання в колаген. При цьому зі збільшенням концентрації солі частина танідів може перейти в осад. У розчині залишаються більш високодисперсні таніди. Ці зміни складу дубильного розчину прискорюють дифузію частинок дубителя, оскільки низькодисперсні таніди не будуть осідати на поверхні проточних капілярів і перешкоджати дифузії.

Механічні впливи на розчини дубителів і насамперед на голину в процесі дублення є найсуттєвішим чинником прискорення дифузії. У рухомій апаратурі під час валяння напівфабрикату дубильні частинки проникають у нього набагато швидше внаслідок нагнітання розчину в мікропори й додаткового механічного поділу структури, а також через вирівнювання концентрацій розчину в поверхневих межових шарах з голиною, що омиваються технологічним розчином.

Частина напівфабрикату періодично захоплюється виступами, закріпленими на твірній усередині апарата, – кулаками чи полками, піднімається на деяку висоту, звідки падає на поверхню рідини, а при малих РК на основну масу напівфабрикату. В момент витягування кулаками окремих шкур із загальної маси, а також при падінні напівфабрикат зазнає деформацій розтягування, стиснення й головним чином вигину. Величина цих деформацій залежить від діаметра апарата, коефіцієнта заповнення, РК і частоти обертання. Чим більші діаметр апарата й частота обертання (в допустимих межах) і чим менший коефіцієнт заповнення апарата та РК, тим більших механічних впливів зазнає напівфабрикат.

При вигинанні змінюється положення капілярів у напівфабрикаті: вони періодично відкриваються й закриваються, захоплюючи при цьому частину дубильного розчину (рисунок 4.1). Захоплена крапля рідини може бути вдавлена в товщу дерми й поступово підведена до глибоко розташованих структурних елементів.

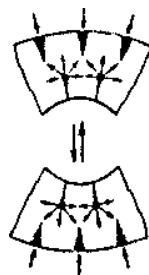


Рисунок 4.1 –
Ефект губки

Напівфабрикат при стисненні віддає розчин зниженої концентрації дубильних речовин, а після знімання навантаження всмоктує розчин підвищеної концентрації. Це явище отримало назву «ефект губки». Проникання розчину дубителя в напівфабрикат у цьому разі підпорядковується закону переміщення рідини в капілярах, який виражається формулою Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi^4 \Delta p}{8 \eta l},$$

де Q – об'ємна витрата рідини, м³/с;

r – радіус капіляра, м;

Δp – перепад тиску на кінцях капіляра, Па;

η – коефіцієнт динамічної в'язкості, Па·с;

l – довжина капіляра, м.

Практично визначити всі ці величини важко. Внаслідок механічних впливів, яких зазнає голина в процесі дублення в барабані, поглинання танідів дермою відбувається значно швидше, ніж у статичних умовах, однак підвищення рівномірності їх розподілу в об'ємі напівфабрикату в значній мірі залежить від механічних впливів. Тому дублення слід продовжувати незважаючи на те, що дубильний розчин вже відпрацьований.

Зв'язування танідів з колагеном може носити різний характер. Сорбція складного органічного дубителя залежить від концентрації дубильних розчинів чи танідів у внутрішній поверхні колагену і температури. Коагуляція танідів внаслідок нейтралізації зарядів дубильної речовини й колагену зумовлена природою дубителя, його концентрацією і значенням рН. Зв'язування танідів з колагеном внаслідок хімічної взаємодії зумовлено ступенем поділу структури колагену дерми, природою дубильної речовини, присутністю нейтральних солей, тривалістю дублення та концентрацією танідів у розчині.

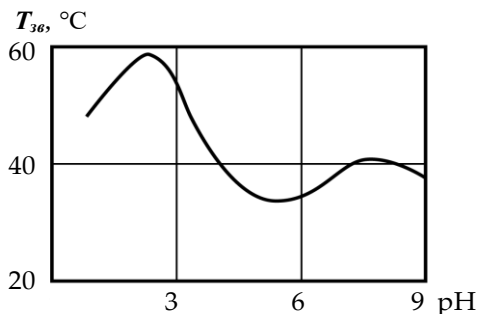
Ступінь поділу структури колагену визначає її доступність для танідів. Кількість сорбованих дермою танідів, що вими-

ваються водою, і незворотно зв'язаних у колагені буде тим більшою за інших однакових умов, чим більша розпушеність колагенових волокон дерми була досягнута в підготовчих процесах. Пояснюється це тим, що в проміжки між структурними елементами добре розпушеної голини можуть дифундувати крупніші дубильні частинки і в більшій кількості, тобто збільшується проникність такої структури колагену дерми, а отже, зменшується об'єм непродублених структурних елементів з упорядкованим розташуванням поліпептидних ланцюжків напівфабрикату.

Природа дубильної речовини обумовлює хімічні властивості, структуру та їх вплив на зв'язування танідів з колагеном дерми. Про ефективність зв'язування танідів з колагеном можуть свідчити коефіцієнт продубленості й температура зварювання напівфабрикату. Дифундуючи в голину, таніди зв'язуються з колагеном тим швидше за інших однакових умов, чим вища їх в'язуча здатність. При цьому передчасне застосування у великих концентраціях дубильних речовин з високою в'язучою здатністю, зокрема танідів верби, може призвести до стягування лицьової поверхні напівфабрикату. Посереднім показником індивідуальних особливостей дубильних речовин для характеристики зв'язування може бути термостійкість напівфабрикату. Підвищення температури зварювання колагену свідчить про міцність зв'язуванням його структурних елементів дубильними речовинами.

Вплив рН дубильного розчину на зв'язування танідів з колагеном дуже складний. Найменше їх зв'язування танідів спостерігається в ізоелектричній точці за рН 4,7 [17]. При

цьому дубити напівфабрикат за температури 18–20 °С необхідно протягом двох тижнів. В обидві сторони від ізоелектричної точки зв'язування танідів з колагеном дерми збільшується. Найвище зв'язування спостерігається при рН 2,5, а при рН 8 – дещо менший максимум (рисуюнок 4.2).



Рисуюнок 4.2 – Залежність зв'язування танідів від рН дубильної рідини

Максимальна кількість незворотно зв'язаних танідів у сильно кислій зоні може бути результатом великої різниці потенціалів між колагеном і танідами. Другий максимум зв'язування танідів з колагеном відповідає зоні, в якій таніди знаходяться у високодисперсному стані. У цьому випадку дубителі перебувають у стані танатів, які глибше дифундують в колагенову структуру до дрібніших волокон й зустрічаються з більшою кількістю вільних активних центрів порівняно з ізоелектричною точкою. Зі зниженням рН зменшуються дисоціація фенольних гідроксилів танідів, і деяких стабілізуючих речовин, заряд дубильних частинок, агрегативна й кінетична стійкість, що сприяє збільшенню їх здатності до утворення агрегатів.

Під час тривалого дублення мінімум на кривій зв'язування танідів згладжується, а потім зовсім зникає. Це можна пояснити тим, що досягається рівномірний розподіл танідів у структурі дерми, внаслідок чого вони наближаються до поліпептидних ланцюжків колагену й фіксуються водневими зв'язками. При цьому роль аміногруп, з якими зв'язуються таніди на більших відстанях, зменшується, водночас знижується вплив рН на кількість зв'язаних танідів. На ступінь зв'язування танідів колагеном рН впливає лише тоді, коли активна кислотність дубильного розчину змінюється до початку дублення чи на першій стадії цього процесу. Підкислювання на завершальній стадії дублення не може суттєво змінити кількість сорбованих танідів.

Температура дубильного розчину в разі її зростання в певних межах може збільшувати кількість незворотно зв'язаних танідів у напівфабрикаті. При цьому загальна кількість сорбованого дубителя навіть дещо зменшується через значне зменшення кількості слабо зв'язаних танідів. Отже, температура сприяє більш міцному зв'язуванню танідів з колагеном дерми.

Підвищення температури дубильного розчину призводить до зникнення мінімуму зв'язування танідів на відомій кривій (рисунок 4.2) при значеннях рН в ізоелектричній точці колагену. Аналогічним чином відбивається підвищення температури на результатах сушіння шкір. Вплив температури на кількість незворотно зв'язування танідів з колагеном збільшується при дубленні в рухомому апараті. При цьому також збільшується жорстокість шкіри.

Нейтральні солі призводять до зменшення кількості незворотно зв'язаних танідів і зниження термостійкості дерми. Це обумовлено взаємодією катіонів солей з пептидними групами колагену та їх блокуванням. При цьому збільшується рухливість структури. Так, внаслідок додавання до дубильного розчину хлориду натрію зростає м'якість видубленої шкіри, а температура зварювання може дещо знижуватись.

Тривалість дублення впливає на зв'язування майже так само, як і температура. Основна маса танідів поглинається з розчину і зв'язується в перші години дублення. Далі загальна кількість незворотно зв'язаних танідів повільно зростає. Інтенсивність процесу збільшується при заміні відпрацьованих розчинів свіжими з вищою концентрацією дубильних речовин. Пролежування напівфабрикату після дублення у вологому стані може розглядатись як збільшення тривалості процесу, оскільки при цьому зростає кількість незворотно зв'язаних танідів.

Концентрація дубильних речовин впливає на швидкість зв'язування танідів. У шкірі чисто танідного дублення кількість незворотно зв'язаних танідів збільшується пропорційно їх концентрації до 15–20 г/л. Подальше збільшення концентрації дубильних речовин призводить до зменшення незворотно зв'язаних танідів. Це пояснюється тим, що при певній концентрації відбувається агрегування танідних частинок з пониженням їх активності внаслідок взаємодії між собою. Спочатку збільшення розмірів дубильних частинок не заважає їх прониканню в структуру напівфабрикату і сприяє зв'язуванню танідів, і за певних їх значень має негативний вплив.

З відомих раніше способів¹⁴, а також різних їх комбінацій у шкіряній промисловості всіх країн основним залишився спосіб дублення у барабанах. Він не лише прискорює процес дублення, а й дає змогу скоротити втрати танідів до 10 % порівняно з дубленням у чанах. У всіх випадках розчини для дублення бажано готувати на водопровідній воді чи з використанням води після промивання напівфабрикату і його віджимання. При цьому слід відзначити, що на відпрацьованих розчинах важко отримати стандартну шкіряну продукцію.

Активізація процесу зв'язування танідів на початку дублення призводить до закупорювання капілярів дифузії та припинення подальшого процесу дублення, тобто виникає дефект задублювання. Для забезпечення дифузії танідів у об'єм дерми, запобігання стягуванню лицьового шару та його задублюванню перед дубленням виконують відповідну підготовку голини. При підготовці до танідного дублення структуру голини попередньо фіксують сполуками хрому, синтетичними дубителями, алюмінієвим галуном, сульфатом амонію, що проявляє зневоднюючу дію, тощо.

Дублення в барабані відбувається за невеликого РК, підвищеної температури, механічних розпушувальних впливів на напівфабрикат, переміщування дубильних рідин і всмоктувального ефекту, що виникає внаслідок деформацій вигину й стиснення при валянні напівфабрикату в рухомому апараті. Чим менший РК, тим вищу концентрацію танідів можна створити в дубильному розчині, витрачаючи однакову кількість екстракту. Тобто змінюючи концентрацію танідів у рідині,

¹⁴Сипочного, сокового ходу і барабанного.

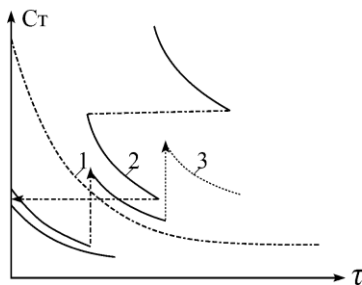
можна регулювати швидкість дублення. Зниження РК підсилює механічні впливи на напівфабрикат, а також може спричинити до виникнення дефектів потертості лицьової поверхні, стяжки, складок, що не розгладжуються, відмину, пухлинуватості тощо. Відмин й пухлинуватість спостерігаються найчастіше в пашинах, худих полах як результат сильних механічних впливів, особливо при дубленні відокремлених пол і воротків. Слід відзначити, що невисокий РК негативно позначається на експлуатації обладнання – збільшується динамічний вплив на напівфабрикат, який падає на твірну барабана. Це призводить до виходу з ладу цапф і підшипників, розриву бандажів і виникнення течії в барабані.

Підвищення температури дубильного розчину не лише прискорює процес, а й збільшує жорсткість шкіри. Жорсткість шкіри починає збільшуватися вже за температури дублення 25 °С й продовжує зростати до 37 °С. Подальше підвищення температури процесу призводить до швидкого зростання жорсткості шкіри. Це явище пояснюється термічною деструкцією колагену дерми, що спостерігається при його зварюванні й може виникати з нижчих температур. Механізм термічної деструкції пов'язаний з розривом деяких зв'язків у колагені та утворенням додаткових реакційноздатних груп, з якими зв'язуються присутні в дермі таніди. Укорочені структурні елементи при термічній деструкції зв'язуються дубильними частинками танідів, що призводить до зниження еластичності й збільшення жорсткості.

Значною мірою процес дублення прискорюється в рухомих апаратах порівняно з дубленням в чанах внаслідок

більш високих концентрацій танідів. При цьому завдяки перемішуванню при обертанні барабана відбувається постійне вирівнювання концентрацій на межі напівфабрикат–розчин дубителя й розпушування напівфабрикату.

Відомо три способи танідного дублення голини в барабанах [17]: з повним зливанням рідини, фазне дублення та з підкріпленням рідини. При дубленні з повним зливанням рідини напівфабрикат завантажують у барабан з високою початковою концентрацією танідів і валяють його до повного продублювання. Після закінчення дублення відпрацьовану рідину при невеликому РК і низькій концентрації зливають. При цьому початкова концентрація танідів C_t є чітко визначеною і знижується в процесі дублення. Через кілька годин поглинання танідів суттєво сповільнюється, як це видно з рисунок 4.3, крива 1. Таке дублення також називають однофазним.



Примітка. Спосіб танідного дублення: 1 – однофазний; 2 – фазний (переміщення напівфабрикату чи дубильного розчину показано горизонтальними стрілками); 3 – з підкріпленням.

Рисунок 4.3 – Кінетика концентрації танідів

Фазне дублення передбачає періодичне переміщення напівфабрикату в рідину з поступово зростаючою концентрацією танідів або дубильної рідини (рисунок 4.3, крива 2) на напівфабрикат з меншим ступенем профарбування. Оброблення напівфабрикату у відповідній фазі повинно припинятися в той момент, коли помітно знижується поглинання танідів. РК встановлюють однаковим для всіх фаз або в порядку його зниження, що досягається розбавленням рідини відпрацьованої фази. Число фаз може бути дві чи три. Більше число фаз дає змогу більш раціонально використовувати такі регулюючі чинники, як концентрація, температура, РК і рН дубильної рідини. Фазне дублення весь час відбувається в розчині зі зростаючою концентрацією танідів, однак відпрацьована рідина має низьку концентрацію дубильних речовин.

У виробництві шкіри для низу взуття фазне дублення найчастіше виконують за РК = 1,2–1,6 і температури 30–36 °С протягом 12–24 год. Хромовану голину завантажують у відпрацьовану рідину, яка залишилась після другої фази оброблення попередньої партії. Початковий рН 5,5–6,0. Через 3–5 год від початку дублення рН коригують сульфідом натрію.

Друга фаза дублення триває при тому самому РК, що й перша протягом 60–72 год. Температура робочого розчину і рН залежать від призначення шкіри. Зокрема, для лимарно-сідельної шкіри температура розчину становить 34–40 °С і рН 4,5–5,5, а при дубленні напівфабрикату для низу взуття ці показники мають бути відповідно 42–45 °С і 3,8–4,2. Витрати суміші рослинних і синтетичних дубителів у розрахунку на таніди й дубильні речовини для гвинтових шкір становлять 28–30 %, а для рантових – 26–28 % маси голини.

На деяких підприємствах застосовують трифазне дублення: перша фаза – відпрацьовування рідини, друга – основне поглинання танідів, третя – додублювання шкіряного напівфабрикату. Методика трифазного дублення хоча й більш трудомістка, проте дає змогу ефективніше використовувати сировину і таніди та випускати продукцію вищої якості.

Дублення з підкріпленням передбачає підвищення концентрації дубильної рідини в барабані в міру поглинання напівфабрикатом танідів. Для цього до відпрацьованої рідини додають нові більш висококонцентровані порції танідів (рисунок 4.3, крива 3). Таким чином, при завершенні дублення залишається більша кількість не повністю відпрацьованої концентрованої рідини, яка не може бути раціонально використана.

Застосування однованного способу дублення виключає переміщення напівфабрикату чи розчину і в організаційному відношенні має перевагу перед фазним. При $PK = 0,6-0,8$ воно називається сухим. У цьому разі напівфабрикат зазнає сильних механічних впливів, а це збільшує всмоктування більш концентрованого дубильного розчину. Дифузію дубильних сполук у дерму прискорюють також попереднє пресування напівфабрикату, висока концентрація танідів (до 240 г/л) і температура розчину 45–46 °С, які можна застосовувати на другій чи третій фазі. При фазному дубленні поглинається більше танідів, і цей процес закінчується в перші 6–10 год.

Збільшення PK до 1,2–1,6 при однофазному дубленні шкір для низу взуття вимагає додаткової витрати танідів. Найраціональніше направляти відпрацьовані розчини танідів на дублення юхтового напівфабрикату. Однак це можливо лише на

заводах, які поряд із шкірами для низу взуття виробляють також юхту.

Однофазне дублення найдоцільніше застосовувати для виробництва юхти товщиною 2,5–3,5 мм. У цьому разі починаючи зі знезолювання й закінчуючи промиванням після дублення танідами всі процеси виконують у одному барабані без перевантаження напівфабрикату. Необхідною умовою при цьому є повне зливання рідини після закінчення кожного процесу, за винятком пікелювання.

4.2 Структуруюча дія альдегідів

Альдегідне дублення є одним із найстародавніших способів структурування шкір тварин. Його промислове застосування з метою дублення відомо з кінця XIX ст. Найінтенсивніший дубильний вплив на колаген справляють формальдегід і глутаровий альдегід. Вони використовуються в шкіряному й хутровому виробництвах.

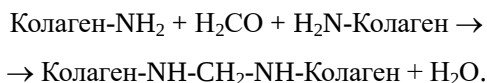
До важливих особливостей альдегідного дублення слід віднести [17]: легке й швидке досягнення високої температури зварювання (до 90 °C) при відносно низькій концентрації альдегіду – 1–2 г/л; глибоке проникнення й рівномірний розподіл високодисперсних частинок у об'ємі колагену; підвищення стійкості білків до дії лугів, окиснювачів, відновників, ензимів, поту, тощо; часткову зворотність скорочення колагену при його зварюванні¹⁵; відсутність домішок, що забруднюють волосяний покрив.

¹⁵Колагенові волокна, структуровані дубильними сполуками хрому, зварюються незворотно.

Незважаючи на те, що формальдегід має інтенсивну дубильну дію, в шкіряному виробництві він використовується порівняно рідко. Це пояснюється тим, що процес утворення додаткових міжмолекулярних зв'язків у структурі колагену дерми, видубленого формальдегідом, триває в повітряносухій шкірі під час її зберігання та експлуатації. Тому шкіра, особливо її лицьова поверхня, поступово втрачає еластичність, стає жорсткою.

Глутаровий альдегід також здатний інтенсивно зв'язуватись з колагеном, а видублений ним напівфабрикат на відміну від шкіри формальдегідного дублення має добру наповненість, м'якість, досить високу сформованість об'єму. Хоча глутаровий альдегід надає колагену дещо меншої температури зварювання, ніж формальдегід, спорідненість його до білка значно вища – він значно швидше поглинається колагеном і зв'язується в більшій кількості. Так, якщо в шкірі формальдегідного дублення кількість зв'язаного альдегіду рідко перевищує 2 % маси абсолютно сухої шкіри, то в шкірі, видубленій глутаровим альдегідом, вміст зв'язаного альдегіду становить 6–8 %.

Усе викладене свідчить про те, що альдегіди мають високу реакційну здатність і вступають у хімічну взаємодію з колагеном дерми, зумовлюючи досить міцне скріплення його структури внаслідок утворення додаткових міжмолекулярних зв'язків. Такими зв'язками у випадку формальдегіду є метиленові місточки $-\text{CH}_2-$ між суміжними поліпептидними ланцюжками колагену:



Висока реакційна здатність альдегідів зумовлена наявністю в них карбонільної групи C=O .

Оскільки колаген, оброблений формальдегідом, містить вільні метилольні групи, то утворення додаткових міжмолекулярних зв'язків у структурі білка триває і після завершення процесу. Водночас відбувається подальша полімеризація формальдегіду на волокні. Це призводить до старіння шкіри. Вона стає ламкою, менш міцною. Запобігти старінню шкіри, видубленої формальдегідом, намагаються скороченням витрат формальдегіду для дублення, регулюванням рН розчину, ретельним промиванням і пікелюванням хутрових шкурок після дублення.

При дубленні альдегідами найважливішою реакцією їх з колагеном дерми є утворення хімічних зв'язків між аміногрупами бічних ланцюжків амінокислотних залишків лізіну та оксизину суміжних молекул колагену. Порівняно з цією реакцією взаємодія альдегідів з іншими функціональними групами – гуанідиновими аргініну, залишками глютамінової і аспарагінової кислот, пептидними та гідроксильними групами бічних ланцюжків тощо має другорядне значення. Важливим доказом першорядної ролі аміногруп колагену в досягненні ефекту дублення є результати взаємодії попередньо дезамінованого колагену з формальдегідом [17]. Дезамінований білок, хоча й зв'язує деяку кількість формальдегіду, але температура його зварювання і стійкість до дії ензимів не змінюються, а ступінь набухання у воді навіть збільшується.

Додатковим підтвердженням того, що альдегіди взаємодіють з аміногрупами колагену при формальдегідному дубленні, є

зміщення ізоелектричної точки білка в бік менших значень рН. При цьому кислотна ємність колагену, величина якої також залежить від кількості вільних аміногруп, знижується.

Підтвердженням взаємодії глутарового альдегіду з спиртовими гідроксильними групами бічних ланцюжків колагену є те, що волокна полівінілового спирту, оброблені глутаровим альдегідом, втрачають здатність розчинятись у воді. Відповідно діальдегід справляє на волокно структуруючу дію. Слід відзначити, що зв'язки утворені глутаровим альдегідом з гідроксильними групами колагену, не відзначаються міцністю і руйнуються під впливом температури.

Оскільки молекула глутарового альдегіду містить дві альдегідні групи, то кожна його молекула може вступати у реакцію з чотирма активними групами $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ колагену. Однак в реальних умовах таке тетрафункціональне зв'язування малоімовірне внаслідок стеричних ускладнень. Слід відзначити, що водні розчини глутарового альдегіду містять лінійні й циклічні мономери, димери, олігомери та високомолекулярні продукти. У реакцію з аміногрупами колагену дерми глутаровий альдегід вступає у виді олігомерів або у циклічній формі.

Кількість альдегіду, міцно зв'язаного з колагеном, інтенсивність додаткового скріплення білкової структури, що досягається при дубленні, властивості шкіри й хутра та їх стійкість до старіння залежать від низки чинників. Найважливішими з них є: рН дубильного розчину, концентрація у ньому альдегіду, температура та тривалість оброблення.

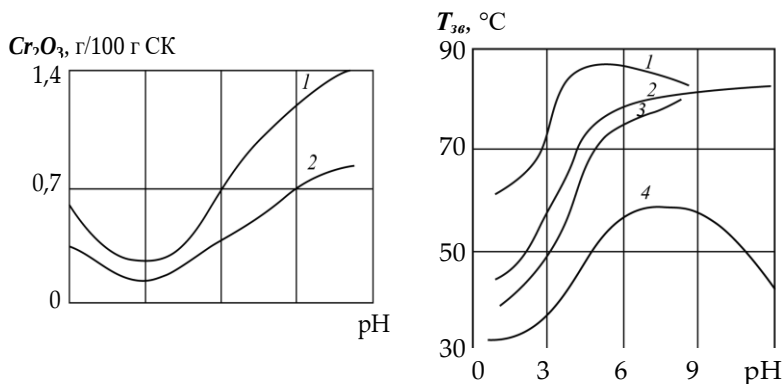
Вплив рН дубильного розчину добре видно з рисунків 4.4, 4.5. Взаємодія альдегіду з колагеном сприяє дейонізації

його аміногруп. Тому з підвищенням рН зв'язування альдегіду колагеном збільшується, водночас підвищується температура зварювання. У розбавлених розчинах до 0,2 % альдегіду дубильна дія формальдегіду спостерігається лише за $\text{pH} > 5$ (рисунок 4.4). Зв'язування формальдегіду шкірною тканиною і волосом значно збільшується лише за $\text{pH} > 8$, коли в реакцію вступають вільні аміногрупи лізину, оксилізину та аргініну, що складають найбільшу частку основних груп у складі колагену.

При концентрації формальдегіду 1–5 % температура зварювання колагену навіть у кислому середовищі за $\text{pH} 4,0\text{--}4,5$ досягає $80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 4.5). За $\text{pH} > 8$ концентрація формальдегіду не впливає на дубильний ефект. Це означає, що формальдегід фіксується білком монофункціонально з утворенням метилових груп. При цьому фіксація здійснюється звичайно по гуанідинових групах аргініну, дейонізація яких настає при $\text{pH} 11$. В утворенні метилових містечків гуанідинові групи не приймають участі.

Дубильна дія глутарового альдегіду спостерігається при pH близько 5. Він має більшу реакційну здатність, ніж формальдегід. Із підвищенням рН зв'язування діальдегіду в дермі збільшується. При цьому температура зварювання колагену підвищується до максимального значення $87\text{ }^{\circ}\text{C}$ за pH близько 8. Альдегідне дублення зазвичай виконують при $\text{pH} 6,0\text{--}7,5$. Підвищення $\text{pH} > 8$ призводить до отримання жорсткої шкіри зі зниженою міцністю.

Вплив концентрації альдегіду на продубленість можна спостерігати з рисунка 4.5. З підвищенням концентрації



Примітка. Зв'язування формальдегіду: 1 – шкірною тканиною, 2 – волосом.

↑ Рисунок 4.4 – Залежність зв'язування формальдегіду білком від рН середовища

Примітка. Концентрація формальдегіду, %: 1 – 5; 2 – 1; 3 – 0,5; 4 – 0.

Рисунок 4.5 – Залежність гідротермостійкості колагену ↑ від рН розчину

альдегіду в дубильному розчині зв'язування його з колагеном збільшується, зростає також термостійкість напівфабрикату. Максимального значення температура зварювання досягає при дубленні у розчині 1 % концентрації за рН 7. Подальше підвищення концентрації сприяє додатковому зв'язуванню альдегіду, однак суттєвого впливу на температуру зварювання не справляє. Тому для дублення рекомендують використовувати розчини альдегіду 1–2 % концентрації. Збільшення витрати альдегіду призводить до зниження міцності шкіри при розтягуванні й вигині, а також до підвищення її жорсткості.

Підвищення температури дубильного розчину понад 20 °C призводить до суттєвого 3-х разового збільшення зв'язування альдегіду, що майже не впливає на температуру зварювання колагену. Це обумовлено участю у взаємодії з макромолекулою колагену тільки однієї альдегідної групи. Слід зауважити, що вищий ефект дублення досягається за температури 30–35 °C.

Тривалість дублення пов'язана з рН розчину, його концентрацією та температурою. Основний дубильний ефект при обробленні, зокрема шкурок кроля, досягався за 4 год. Подальше оброблення напівфабрикату зумовлювало збільшення формальдегіду в шкірній тканині без підвищення її температури зварювання. Взаємодія формальдегіду спостерігалась навіть через 28 діб, хоча до 80 % формальдегіду фіксувалося у перші дві доби.

Із характерних властивостей колагену формальдегідного дублення слід відзначити його своєрідну поведінку при нагріванні у воді й наступному охолодженні. При цьому зразки колагену після зварювання суттєво зсідаються, але міцності не втрачають. При охолодженні зварених зразків вони більш як на 90 % відновлюють свої початкові розміри. Цей ефект визначають як *зворотне зварювання*. Цей ефект може бути наслідком глибокого проникнення формальдегіду в структуру колагену дерми й рівномірного розподілу в ньому. На відміну від багатьох інших дубильних сполук формальдегід утворює додаткові зв'язки не лише між молекулами колагену, а й між поліпептидними ланцюжками, що входять до складу молекули.

Збереження міцності зразків колагену формальдегідного дублення після зварювання й відновлення їх початкових розмірів при охолодженні може бути зумовлене утворенням оксиметиленових місточків, які більш стійкі до гідролізу, ніж метиленові. Такі місточки можуть виникати при формальдегідному дубленні між метиловими групами суміжних молекулярних ланцюжків колагену.

Міцність зв'язування альдегідом колагену дерми залежить від рН дубильного розчину. При промиванні зразків формальдегідного дублення водою з колагену за рН 4,5, вимивається до 75 %, а за рН 8,5 – 50 % фіксованого дубителя. При цьому термостійкість колагену знижується лише на 3 %, що свідчить про видалення, звичайно частинок дубителя, які не беруть участь в утворенні міцних метиленових місточків.

На міцність зв'язування альдегіду значною мірою впливає наступне оброблення різними реагентами, особливо розчинами кислот, що вказує на нестійкість утворених зв'язків до дії кислот. Так, після промивання колагену дерми формальдегідного дублення з температурою зварювання 82 °С у 10 % розчині бісульфіту натрію та 1 % розчині сірчаної кислоти протягом 7 діб знижується в колагені вміст формальдегіду відповідно на 37 і 60 %, а гідротермічна стійкість зразків – до 63 і 57 °С.

В зв'язку з роздублюванням хутрового напівфабрикату хромового дублення при дії на нього окиснювачів, формальдегід використовується для його додублювання перед окиснювальним відбілюванням волосяного покриву. Для створення сприятливих умов при формальдегідному додублюванні за рН 8–9, пікелювання хутрового напівфабрикату

здійснюють після його додублювання. При цьому, приймаючи до уваги, що в результаті наступного пікелювання температура зварювання шкірної тканини знижується на 15–20 °С, то для забезпечення потрібної термостійкості після формальдегідного додублювання вона має бути не нижче 85 °С.

Під час тривалого зберігання шкурок формальдегідного дублення знижувались температура зварювання, рН і міцність шкірної тканини. Для усунення цього недоліку передбачається більш інтенсивне жирування й доведення рН шкірної тканини до 4,0–4,5. Слід відзначити, що при наступному фарбуванні шкурок формальдегідного дублення зниження термостійкості й рН шкірної тканини не спостерігається. Поряд з цим шкіри формальдегідного дублення характеризуються недостатнім формуванням їх об'єму, недостатньою наповненістю, низькою тягучістю. У зв'язку з цим формальдегідне дублення комбінують з іншими видами дублення.

Більш високі дубильні властивості мають діальдегіди – гліюксаль, глютаровий альдегід тощо. При цьому глютаровий альдегід зарекомендував себе як ефективний додублювальний реагент у виробництві самих різних видів шкір. Шкірам хромового дублення він додає наповненості, м'якості, щільності, підвищеної стійкості до дії лужних реагентів, поту тощо. Слід зазначити, що глютаровий альдегід малопридатний для вичинювання натуральних хутрових шкур, оскільки забарвлює волосяний покрив у жовтий колір. Однак його можна застосовувати для дублення шкірної тканини хутра з пігментованим волосяним покривом чи наступним дубленням сульфїтцелюлозним екстрактом.

4.3 Використання жирових реагентів для формування колагену дерми

В результаті жирового дублення отримують замшу, яка за своїми властивостями відрізняється від шкір, отриманих за допомогою інших способів дублення. Замша м'яка, дуже приємна на дотик і легко деформується, має дуже низьку уявну питому вагу ($0,3\text{--}0,4 \text{ г/см}^3$), що свідчить про високе формування об'єму дерми. Замша вбирає воду, як губка, але також легко її віддає. Крім того, вона легко вбирає бруд; її можна промивати в будь-яких лужних розчинах без втрати якості. Замша має такі особливі властивості частково завдяки сировині, що використовується, яка звичайно повинна мати пухку структуру. Майже всі види легких шкір з пухкою будовою дерми можуть бути вичинені на замшу, особливо м'якшена голина овчин, козлин, північного оленя тощо. Такий самий процес оброблення можна використовувати для вичинювання хутра.

Під час виробництва замші перед жировим дубленням видаляють лицьовий шар напівфабрикату. Таким чином, полегшується проникність дубильного жиру у волокнисту структуру голини. Однак лицьовий шар видаляють не лише з цієї причини. У багатьох випадках цього вимагає сам спосіб застосування таких шкір.

Для отримання замші необхідної м'якості й тягучості голину інтенсивно розпушують. Після видалення лицьового шару на двоїльно-стрічкової машині голину повторно зольють у свіжому зольнику протягом кількох діб. У деяких випадках, зокрема при обробленні шкір оленів, голину зольють до 5 діб.

Після зневоднювання знезоленої та м'якшеної голини – часткове зневоднювання сульфатом натрію, а потім центрифугуванням чи пресуванням – її поміщають у молотковий барабан. У середньому використовують 20–25 % ворвані¹⁶ маси голини при 60 % вологості.

Просочування голини жиром відбувається під ударами механічних молотів. При цьому голина зазнає м'яття, як і в барабані. Молотковий барабан працює за типом відомих м'ялкових машин. За короткий час ворвані рівномірно розподіляються в структурі голини. Внаслідок подальшого м'яття ворвань поступово замінює в голині воду, утворюючи водно-жирову емульсію.

Вихідна ворвань, взята для замшування, дубильної дії не має. Дубильні речовини утворюються внаслідок окиснення насамперед ненасичених жирних кислот, що входять до складу ворвані. Температура, за якої відбувається це окиснення, не повинна перевищувати 40 °С і лише після завершення дублення може досягати 45 °С. Внаслідок самокаталітичної реакції голина миттєво розігрівается. Зокрема, для окиснення ворвані в барабані у нього через спеціальний пристрій подають повітря, нагріте до температури 60 °С. При окисненні ворвані, насиченої киснем, утворюються сполуки, що містять альдегідні групи, а також етиленоксидні цикли – епоксидні групи. Жирове дублення триває 4 доби¹⁷.

Під час окиснення ворвані в умовах жирового дублення утворюються навіть вільні дубильні альдегіди, такі як акролеїн, гліоксаль, формальдегід тощо. При замшуванні, особливо на

¹⁶За старою технологією витрата жиру становила до 70 %.

¹⁷За раніше існуючою методиками до 11 діб.

заключному етапі, напівфабрикат має характерний їдкий запах. Внаслідок дубильної дії альдегідів та епоксидних сполук замша набуває властивостей, характерних для шкір альдегідного дублення. До цих властивостей відносять підвищену стійкість до дії лугів і зворотність зварювання – зразок замші не втрачає міцності при нагріванні у воді навіть за температури, яка перевищує температуру його зварювання (до 72 °С). Довжина зразка при цьому плавно зменшується, а при охолодженні майже повністю відновлюється. Замшу можна навіть опустити на короткий час в кип'ячу воду. При цьому замша не втрачає своїх властивостей, а лише дещо зморщується. Після висихання вона залишиться злегка зморщеною, але буде такою ж м'якою й гнучкою, як і раніше.

Основними центрами взаємодії альдегідів з колагеном є аміногрупи бічних ланцюжків залишків амінокислот аргініну, лізину та оксिलізину. В результаті жирового дублення кількість вільних аміногруп у колагені значно зменшується, ізоелектрична точка його зміщується в область нижчих значень рН, а кислотна ємність також знижується.

Дезамінування голини перед жировим дубленням призводить до того, що температура зварювання напівфабрикату при замшуванні знижується на 14–18 °С. Це пояснюється частковою окиснювальною деструкцією колагену, що проходить одночасно з окисненням ворвані. В умовах нормального жирового дублення є процес, у якому переважає зшивання структури колагену продуктами окиснення ворвані, що містять альдегідні та епоксидні групи. Під час цього процесу температура зварювання напівфабрикату підвищується на 6–14 °С, досягаючи 64–72 °С залежно від жиру, що використовується.

Епоксидні сполуки можуть взаємодіяти з різними функціональними групами колагену, утворюючи міцні хімічні зв'язки. Однак неправильно було б зводити процес замшування лише до альдегідного й епоксидного дублення. На відміну від шкір, видублених альдегідами та епоксидами, замша має більшу м'якість добре сформовані об'єм і ліофільність, тобто переважно змочується не водою, а неполярними рідинами. Цим пояснюється особливістю замші як матеріалу жирового дублення не пропускати воду в фільтрат при фільтруванні через неї суміші, у якій містяться вуглеводні, зокрема бензин, і вода. Ці властивості замші зумовлені хімічною взаємодією окиснених жирних кислот з колагеном, а також відкладанням незв'язаного жиру на структурних елементах дерми і у проміжках між ними.

Зв'язування насичених жирів і продуктів їх окиснення з колагеном під час жирового дублення відбувається в широкому діапазоні рН голини – 2,0–9,5. Однак, щоб якісно пройшов процес жирового дублення, його необхідно проводити в слабколужному середовищі. Якіснішу за властивостями замшу отримують при дубленні голини, рН якої 7,0–7,5. Для того щоб жир добре проникав у об'єм дерми й рівномірно розподілявся в ньому, голина перед дубленням повинна відповідати вологості 55–65 %. Під час замшування вміст вологи в голині зменшується, вона заміщується жиром. При завершенні дублення вологість замші становить 8–10 %.

Тривалість дублення залежить від швидкості окиснення введеного в дерму жиру. Прискорює процес підвищення температури повітря і застосування ініціаторів окиснення. Однак температура процесу обмежена 40 °С, тому що значне її

підвищення призводить до денатурації білка. Але тривалість дублення, як показує досвід, можна ще більш скоротити, а витрати жиру зменшити, якщо окиснення його проводити не киснем повітря, а із застосуванням відповідних окиснювачів, зокрема перманганату калію.

Перевірити ступінь продубленості колагенової структури можна промиванням зразка в теплому содовому розчині. Лужний зразок, звільнений від залишків окисненої ворвані, повинен мати властивості шкіри: на ділянках, де вода витіснена ворванню, залишається слід від нігтів. Це пояснюється достатнім розпушенням волокнистої структури напівфабрикату. Якщо дублення не відбулося, то поділ білкових волокон не закінчений і зразок має властивості голини.

Після закінчення дублення надлишок незв'язаного жиру видаляють промиванням 1–2 % розчином карбонату натрію і водою. Вимитий содою жир можна виділити з емульсії підкисненням. Цей жирувальний матеріал відомий під назвою дегра. Вона є цінним матеріалом для жирування шкір рослинного дублення. При обробленні дегрою голина в замшу не перетворюється. Для промивання замші звичайно можуть бути використані синтетичні миючі речовини – нейоногенні ПАР.

Попереднє дублення формальдегідом надає дермі підвищеної проникності, внаслідок чого ворвань швидко поглинається голиною й рівномірно в ній розподіляється. З цією метою підготовлений до дублення шкіряний напівфабрикат обробляють у барабані 1,5 % формаліну, що містить 40 % формальдегіду, і 0,5 % карбонату натрію при 20 °С протягом трьох годин. Напівфабрикат залишають у дубильному розчині до наступного дня. При цьому рН розчину підтримують в

межах 8,0–8,5. Попередньо задублену голину після обтікання й віджимання стругають з бахтарми. Замість формальдегіду при такому дубленні може бути використаний глутаровий альдегід.

Завдяки ефективному поділу волокон при попередньому задублюванні голини ворвань можна вводити у барабан за температури 35–40 °С, виключивши застосування м'ялок. При цьому знижуються витрати ворвані до 20–25 %. Самоокиснення ворвані відбувається при вдуванні повітря у барабан, і після оброблення напівфабрикату процес самоокиснення майже закінчується. Тому наступне визрівання напівфабрикату в камері, що обігрівається, не виконується.

У хутовому виробництві жирове дублення застосовують для підвищення м'якості й тягучості шкірної тканини деяких видів шкурок – опойка, жеребка, ондатри, байбака, норки, морських тварин. Жирове дублення виконують у м'ялках чи в барабанах. Як дубителі використовують ворвані – тюленячі, тріскові тощо. Шкірна тканина шкурок жирового дублення відрізняється значною пористістю, низькою щільністю, підвищеною м'якістю; вона розтягується в усіх напрямках.

До недоліків жирового дублення хутра відносять трудність очищення волосяного покриву та більшу витрату тирси при відкатуванні, а також забарвлювання волосяного покриву в оранжевий колір жирами, що окиснюються. У зв'язку з цим жирове дублення рекомендовано для оброблення шкур з низьким жорстким волосом – шкур морських тварин, опойка, жеребка, байбака, що направляються на фарбування.

5 КОМПЛЕКСНА ДІЯ ХІМІЧНИХ РЕАГЕНТІВ ПРИ СТРУКТУРУВАННІ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ

При одночасному використанні структуруючих реагентів різного хімічного складу в процесі формування колагену дерми спостерігається низка специфічних ефектів. При цьому шкіра та шкірна тканина хутра набуває особливих властивостей. Зокрема, після введення сполук хрому підвищується термостійкість дерми, збільшується пружність її волокон, що зумовлює високу носкість шкіри. Таніди надають структурі напівфабрикату високого формування об'єму, альдегіди – стійкості до дії поту. Навіть дубителі одного й того самого класу, зокрема рослинні, надають шкірі неоднакових властивостей: таніди дуба дають змогу отримати більш жорстку шкіру темного кольору порівняно з танідами верби, які надають шкірі м'якості й світлої лицьової поверхні.

У зв'язку з цим вибір дубителів зумовлюється цільовим призначенням напівфабрикату й тими властивостями, які він повинен мати. Здебільшого використанням для дубителів одного виду дубителя не можна отримати шкіру з комплексом хоча б основних необхідних властивостей. Зокрема, якщо треба отримати устілкові шкіри з високою термостійкістю, то лише за допомогою танідів цього досягти неможливо. У цьому разі необхідно застосовувати хромування, тобто обробляти голину не одним дубителем, а вже двома – солями хрому й танідами. При цьому для виробництва шкіри можна використовувати

дубителі одночасно або послідовно. За своєю природою вони мають бути різними: неорганічними, рослинними, синтетичними тощо. Такі способи дублення, коли одночасно чи в певній послідовності використовуються різні за своєю природою дубителі – мінеральні, органічні, синтетичні, які дають змогу отримати напівфабрикат за властивостями відмінний від напівфабрикату видубленого одним дубителем є комбінованими.

Дублення танідами й синтетичними дубителями прискорює процес і знижує вартість шкіри. Допоміжні синтетичні дубителі типу сульфоароматичних кислот, зокрема дубитель НК, мають позитивні властивості – значно прискорюють процес дублення танідами й диспергують осад в розчинах рослинних екстрактів. Прискорення ними процесу дублення пов'язано з тим, що сульфоароматичні кислоти проникають у голину раніше від танідів, взаємодіють з аміногрупами колагену й блокують їх. Після попереднього оброблення голини допоміжними синтетичними дубителями дерма стає більш пористою і проникною для танідних дубителів. Зустрічаючи на своєму шляху меншу кількість активних центрів колагену, вони швидше дифундують у товщу дерми. Зв'язуючись з пептидними групами, таніди частково відтісняють сульфоароматичні кислоти від аміно- й іміногруп колагену та взаємодіють з ними.

Додавання синтетичного дубителя НК при розчиненні рослинних екстрактів, зокрема ялинового, знижує їх в'язкість і нерозчинні речовини переходять у розчин. Повна розчинність ялинового екстракту досягається при додаванні 30 % допоміжних синтетичних дубителів від маси танідів. Таніди

ялини й дубу в співвідношенні 1:1 переходять у розчинний стан внаслідок додавання лише 10 % дубителя НК. Застосування дешевших синтетичних дубителів типу НК у кількості 10–20 % для часткової заміни танідів суттєво знижує вартість виробництва шкіри. Однак збільшення вмісту допоміжних синтетичних дубителів у суміші призводить до утворення менш наповненої шкіри з більш низьким формуванням об'єму й температурою зварювання. У цьому випадку шкіра набуває темнішого забарвлення. Збільшення кількості сульфогруп у дубителі призводить до зниження міцності шкіри при зберіганні внаслідок гідролітичного розщеплення колагену сульфогрупами дубителя.

Хромтанідносинтанний спосіб дублення передбачає оброблення голини сполуками хрому, танідами й синтетичними дубителями. Застосування концентрованих розчинів рослинних дубильних екстрактів, а отже, прискорення процесу дублення можливе у тих випадках, коли голина підготовлена відповідним чином з метою надання їй високої проникності. Це досягають попереднім хромуванням напівфабрикату [6, 8].

Для дублення хромованої голини танідами чи їх сумішшю з синтетичними дубителями потрібен порівняно невеликий час – 1–3 доби. Це пояснюється не лише створенням високої незворотної проникності напівфабрикату після його хромування, а й можливістю використання при дубленні розчинів високої концентрації та підвищеної температури без побоювань, що з'явиться задублювання чи інші дефекти. Висока концентрація танідів й підвищена температура суттєво прискорюють процес

дублення. Цей спосіб став основним при переході до дублення у рухомій апаратурі голини навіть самих високих мас.

Взаємодія катіонних хромових комплексів насамперед з карбоксильними групами колагену активізує його аміногрупи, що полегшує зв'язування танідів. Оброблення голини аніонними комплексами хрому призводить до зменшення ступеня зв'язування танідів. Коли голина видублена змішаними катіонними і аніонними сполуками хрому й поряд з карбоксильними зайняті також аміногрупи, то на взаємодію танідів з білком рН не впливає. Це є доказом утворення танідами не лише зв'язків йонного типу, чутливих до зміни рН, а й численних водневих зв'язків за участю пептидних груп.

Утворення додаткових зв'язків між макромолекулами колагену дерми при хромтанідному її структуруванні порівняно з танідним підтверджується більш високою термостійкістю шкіряного напівфабрикату. При дубленні голини сполуками хрому, а потім танідами, останні взаємодіють з колагеном не лише безпосередньо, а й через хромові комплекси.

У хромові комплекси проникають функціональні групи танідів і, можливо, інших компонентів рослинних дубителів, витісняючи ліганди, що розташовувалися там раніше. Підтверджується воно зниженням рН нейтралізованого хромованого напівфабрикату при наступному дубленні його рослинними дубителями, яке відбувається в міру витіснення сульфатних йонів із внутрішньої сфери хромових комплексів компонентами рослинних дубителів. При цьому таніди, що гідролізуються, діють активніше за конденсовані.

Входження функціональних груп танідів, синтетичних

дубителів чи ідентичних речовин у хромові комплекси змінює їх природу і за певних умов послаблює зв'язок сполук хрому з колагеном. У цьому разі з шкіряного напівфабрикату вимивається значна кількість хрому.

Хромування голини звичайно виконують після її пікелювання. Можуть бути також застосовані й інші способи підготовки голини до хромового дублення [17]. Це може бути солювання, але у цьому разі для забезпечення дифузії хромових комплексів у об'єм дерми використовують сполуки хрому зниженої основності – 0–10 %, тобто, по суті, вводять у напівфабрикат кислоту, що заощаджена при заміні пікелювання солюванням. Основність розчинів хромового дубителя повинна бути такою, щоб хромований напівфабрикат мав рН 4,3–5,0 для внутрішнього й зовнішніх шарів, а для низу взуття зовнішніх шарів – 3,8–5,0, внутрішніх – 4,2–5,0.

Для досягнення достатньої проникності голини, повністю знезолону голину пікелюють швидко, витрачаючи обмежену кількість кислоти з тим, щоб рН зовнішніх шарів перебував у межах 3,6–3,8, а внутрішніх – 5–6. При пікелюванні й хромуванні необхідно створити такі умови, які забезпечували б рівномірний розподіл хрому за шарами дерми. Допускається навіть, щоб у внутрішніх шарах напівфабрикату хромового дубителя було дещо більше, ніж в зовнішніх. Тому необхідно приймати до уваги, що недостатнє пікелювання голини призводить до поверхневого зв'язування сполук хрому.

Збільшення витрат сполук хрому при хромуванні голини підвищує проникність напівфабрикату. При витраті хромового дубителя, що містить 3 % Cr_2O_3 маси голини, капілярна система

напівфабрикату стає стійкою до промивання водою незалежно від його кислотності, тобто проникність майже не змінюється. У цьому разі структурні елементи колагену стають більш жорсткими з міцними хімічними зв'язками і певною системою капілярів, що й створює високу проникність напівфабрикату. Прискорення дифузії танідів залежить не лише від проникності структури напівфабрикату, а й від гідрофобізації стінок капілярів дерми після хромування.

Хромування голини після пікелювання чи солювання виконують з використанням хромового дубителя, який уводять у відпрацьовану рідину за один прийом у кількості, % Cr_2O_3 маси голини: 0,4–0,7 – для юхти і 0,4– 1,0 на шкіри для низу взуття. У цьому разі дерма набуває проникності, необхідної для забезпечення танідного дублення. Хромований напівфабрикат повинен мати температуру зварювання не нижче 76 °С.

Пролежування після хромування напівфабрикату є суттєвим, але остаточно не вирішеним питанням. Прогресивні прийоми організації праці при дубленні передбачають проведення низки процесів у одному апараті без перевантажування напівфабрикату. Пролежування є надто трудомістким (вивантажування, вистелювання, завантажування). Воно перериває цикл суміжних процесів у одному барабані знезолування–м'якшення–пікелювання–хромування–танідне дублення, тобто з точки зору організації виробництва пролежування є небажаним процесом.

Однак існуючі дані свідчать на користь пролежування [6]. Так, при наступному дубленні танідами частина зв'язаного хромового дубителя вимивається. Кількість вимитого хромо-

вого дубителя залежить від часу, який минув після хромування до дублення танідами. Якщо дубленню піддавати напівфабрикат одразу після хромування (без нейтралізації й пролежування), то втрати сполук хрому можуть досягти значної величини – 50 %. Кислота, що виділяється з хромованого, але ще не нейтралізованого напівфабрикату, перешкоджає дифузії танідів у товщу дерми.

Існують варіанти заміни пролежування – витримування напівфабрикату після хромування у тому самому барабані без вивантажування на воді температурою 50 °С (термооброблення) з наступним промиванням. Хромовий дубитель після хромування можна зберегти у напівфабрикаті, застосувавши хромові комплекси, що швидко зв'язуються з напівфабрикатом, такі як форміатні, фталатні чи приготовлені з використанням уротропіну тощо.

Ступінь вимивання хромового дубителя з напівфабрикату залежить також від природи рослинного дубильного екстракту. Зокрема, таніди дуба витісняють меншу кількість сполук хрому, ніж ялини. Швидкість і ступінь витіснення хромових комплексів із хромованого напівфабрикату залежить від рН розчину танідів для наступного дублення, кількості танідів та нетанідів, тривалості дублення й механічних впливів. Чим нижча кислотність розчину, нижча доброякісність екстракту й тривалість процесу дублення за вищої концентрації танідів дубильного розчину, тим інтенсивніше сполуки хрому витісняються з напівфабрикату.

Дублення танідами й синтетичними дубителями хромованого напівфабрикату катіонними¹⁸ комплексами сприяє

¹⁸Хромування аніонними комплексами не впливає на зв'язування

264

збільшенню кількості незворотно зв'язаних танідів і дубильних сполук, оскільки зв'язування хромових комплексів з карбоксильними групами колагену полегшує взаємодію цих дубителів з аміногрупами, а на поверхні структурних елементів утворюються нерозчинні танати хрому – сполуки складної комплексної природи. Крім того, кількість танідів, що вимиваються водою, зменшується порівняно зі шкірою, видубленою лише танідами. Чим більше введено в голину сполук хрому, тим більше незворотно зв'язаних танідів міститься в шкірі після дублення танідносинтанною композицією. При цьому максимум зв'язування танідів залежно від рН дубильного розчину зміщується з 2 до 4,0–4,5.

Витрата дубителів залежить від виду шкіри [6, 10]. Так, при переробленні шкур ВРХ на лимарно-сідельну юхту витрати рослинних і синтетичних дубителів у перерахунку на таніди й дубильні речовини при однофазному дубленні становить 10–12 %, а для шкір низу взуття при двофазному чи трифазному дубленні залежно від способу кріплення – 23–30 %. Максимальна витрата танідів і дубильних речовин для шкір гвинтового й цвяхового способів кріплення – 28–30 %. Слід зауважити, що хромування напівфабрикату аніонними комплексами не впливає на зв'язування танідів.

Властивості шкіри хромтанідсинтанного дублення залежать значною мірою від кількості введених сполук хрому. Шкіри чисто хромового дублення порівняно зі шкірами танідного дублення незважаючи на їх високу носкість, мають недоліки: високі гігроскопічність і вологовміст, низький

коефіцієнт тертя на вологій поверхні, що призводить до сильного ковзання взуття при ходьбі; не якісне оздоблення урізу – торців підошви; менший вихід товщини і площі; велику деформувальну здатність при експлуатації, що призводить до розтоптування взуття; недостатню щільність та стійкість до тертя, що не дозволяє кріпити підошви таким способом, як цвяховий, тощо.

Комбіноване хромтанідсинтанне дублення дає змогу усунути основні недоліки шкіри хромового дублення [33]. Шкіра хромтанідсинтанного дублення більш щільна й повна на всіх топографічних ділянках, має вищий показник використання при розкроюванні, легше формується й приформовується до ноги, взуття з неї більш зручне і не змінює своїх розмірів при повторному намоканні й висушуванні. Дублення танідами забезпечує вищу шліфувальність і тиснення шкіри, що полегшує оздоблювання її лицьової поверхні. На шкірах хромтанідсинтанного дублення рідше, ніж на хромових шкірах зустрічається такий дефект, як відмин.

Безтанідні способи дублення останніми роками все ширше впроваджуються у виробництво. Повна заміна танідів синтетичними дубителями знижує собівартість шкіри для низу взуття не менш як на 10 %. Одним із напрямків такого дублення є широке застосування синтетичних дубителів у поєднанні з неорганічними дубильними сполуками.

Застосування синтетичних дубителів, які містять значну кількість сульфогруп, обмежується можливістю деструкції колагену дерми і, як наслідок, зниженням гідротермічної стійкості шкіри, її зносостійкості та інших фізико-механічних

266

характеристик, у тому числі скороченням тривалості зберігання тощо.

Сульфогрупи синтетичних дубителів можуть бути блокованими комплексними сполуками неорганічних сполук з утворенням складних металовмісних синтетичних дубителів. У цих дубителях сульфогрупи часто є лігандами у внутрішній сфері комплексу металу і не здатні проявляти свої негативні властивості щодо колагену. При цьому вільна кислота, що виділяється, не становить небезпеки для колагену, оскільки може бути легко нейтралізована при відповідному коригуванні рН. Дубильні сполуки, металовмісних синтетичних дубителів, що отримуються, залежать, в першу чергу, від насиченості внутрішньої сфери комплексу функціональними групами синтетичного дубителя. На цій основі розроблено кілька способів безтанідного дублення [17], що включені в діючі технології.

Хромалюмосинтанне дублення – це комбіноване дублення синтетичними дубителями, сполуками хрому й алюмінію. Його застосовують при виробництві шкір для низу взуття ниткових й клеєвих способів кріплення за такими варіантами:

- попереднє хромування чи алюмування голини з наступним дубленням синтетичними дубителями;
- попереднє дублення синтетичними дубителями з наступним дубленням сполуками хрому та алюмінію;
- попереднє хромування з невеликою витратою Cr_2O_3 (0,25–0,3 % маси голини) з наступним дубленням у дві фази¹⁹: сумішшю синтетичних дубителів із сполуками хрому – 0,5 % Cr_2O_3 , приготовленою на відпрацьованому розчині другої фази

¹⁹Фазний варіант комбінованого дублення.

з додаванням суміші синтетичних дубителів до 28 % дубильних речовин та алюмінієвого галуноу – 8 %. У другу фазу для підвищення основності додають невелику кількість уротропіну й для зменшення спінювання – сульфатованого жиру.

Фазний варіант дублення оснований на такому припущенні: якщо синтетичні дубителі здатні утворювати в розчині складні сполуки з хромовими й алюмінієвими комплексами, то, ймовірно, подібні сполуки можуть утворюватися безпосередньо в дермі [17]. Отже, для забезпечення більш швидкого й глибокого проникання дубителів у дерму необхідно вводити їх по черзі до утворення більш об'ємних молекул. Синтетичні дубителі й сполуки хрому чи алюмінію швидше й глибше дифундують у структуру колагену, ніж продукти їх взаємодії, рівномірніше в ній розподіляються й міцніше зв'язуються, оскільки взаємодіють з різними активними групами колагену дерми. Взаємодія між дубителями різної природи відбувається аналогічно іншим видам комбінованого дублення (рисунок 5.1).

Хромцирконійсинтанне дублення дає змогу значно скоротити витрати синтетичних дубителів й виключити застосування натуральних дубителів завдяки високій наповнювальній здатності сполук цирконію. При цьому сполуки цирконію²⁰ можна використовувати як індивідуальний дубитель чи як полікомпонентну, спеціально приготовлену сполуку, що містить два або три атоми металу, здатних утворювати комплекси, які мають дубильні властивості.

Шкіра, видублена відповідною кількістю сполук цирконію, стає схожою на шкіру танідного дублення. Необхідна м'якість

²⁰Зокрема, сульфатоцирконат натрію або основний карбонат цирконію.

таких шкір досягається добром відповідних синтетичних дубителів і жируванням. При цьому носкість виробів зі шкіри для низу взуття підвищується приблизно на 20–27 % порівняно з виробами зі шкіри хромтанідного дублення. Показники інших фізико-механічних властивостей теж підвищуються.

Цирконієві дубителі, як і таніди, мають здатність добре формувати структуру напівфабрикату. Завдяки цьому отримують наповнену щільну шкіру з високим виходом об'єму, що особливо помітно на периферійних ділянках – полах, пахвинах. На шкірах, видублених із застосуванням сполук цирконію, менш помітна борушистість, лицьова поверхня їх більш гладка й ніжна на дотик, сосочковий шар щільніше прилягає до сітчастого, що усуває пухлинуватість й підвищує сортність такої шкіри.

Вихід товщини та площі шкіри можна регулювати зміною режимів дублення й наповнювання. Введенням синтетичних дубителів вирівнюють товщину топографічних ділянках шкіри, що підвищує використання її площі. Шкіри, що мають у своєму складі сполуки цирконію, відрізняються підвищеним вмістом золи й дещо меншим вологовмістом.

Підготовку до дублення сульфатоцирконатом натрію можна здійснювати за кількома варіантами: оброблення двохромовою кислотою, пікелюванням з наступним хромуванням, солюванням тощо. Звичайно, у виробництві орієнтуються на такий спосіб, який в умовах конкретного виробництва дає змогу отримувати шкіри вищої якості з максимальною економічною ефективністю та простий у виконанні.

У виробництві шкір для низу взуття напівфабрикат після

хромування 0,5–1,0 % Cr_2O_3 обробляють сульфатом амонію – 8 %, щоб сповільнити зв'язування сполук цирконію на початковій стадії дублення й запобігти стягуванню лицьової поверхні шкіри. Для цього у розчин за один чи два прийоми додають у сухому стані сульфатоцирконат натрію в кількості 6–8 % оксиду цирконію, який розчиняється протягом 2–3 год, утворюючи сильно кислі розчини із рН 1,0–1,5. Після повного профарбування зрізу напівфабрикату сполуками цирконію в кілька прийомів підвищують основність і закріплюють сполуки цирконію у шкірі сумішшю уротропіну й сульфату натрію²¹. Загальна тривалість цирконієвого дублення – три доби. Завершується процес *хромцирконійсинтанного* дублення промиванням отриманого напівфабрикату.

Шкіра для низу взуття хромцирконієвого дублення має низку недоліків: невисокий вихід площі й маси, недостатню жорсткість, затрудняє оброблення зрізу тощо. Ці недоліки усувають додатковим обробленням синтетичними дубителями. Синтанне дублення виконують у барабані за один прийом з витратою 12–16 % дубильних речовин за температури близько 50 °С, що прискорює процес. Дублення можна виконувати за високої температури, оскільки температура зварювання напівфабрикату – 97–98 °С.

Перед початком дублення у барабан додають до 1 % сульфату натрію для доведення рН²² розчину до 4,2–4,5. У кінці процесу дублення рН може бути 3,8. При рН < 3,8 у барабан для його коригування знову додають сульфат натрію. Для

²¹Можна сумістити з наступним обробленням синтетичними дубителями.

²²При низькому рН дубильного розчину профарбування утруднюється.

зниження піноутворення на початку дублення використовують сульфовану ворвань чи риб'ячий жир, шкіряну пасту чи мінеральне масло в кількості 0,7 %. Загальна тривалість оброблення синтетичними дубителями – 36–48 год. При цьому профарбування має бути повним.

Із синтетичними дубителями використовують концентрати лігносульфонових кислот в кількості 8 % дубильних речовин. Іноді їх додають безпосередньо в процесі цирконієвого дублення, що сприяє стабілізації цирконієвих сполук і одночасному наповнюванню напівфабрикату. Нерівномірна продубленість шарів шкіри може спричинити її жолоблення, що ускладнює оброблення деталей у взуттєвому виробництві. Шкіра хромцирконійсинтанного дублення має приємне біле забарвлення.

У виробництві шкіри для *верху взуття* напівфабрикат хромового дублення обробляють сполуками цирконію безпосередньо після стругання чи фарбування. Як підготовчий процес перед дубленням сполуками цирконію часто застосовують оброблення напівфабрикату сульфатом амонію – % струганої маси й оцтовою кислотою – 0,5 % для сповільнення взаємодії сполук цирконію з колагеном дерми. Дубленню після фарбування сприяє оброблення напівфабрикату гасовою емульсією складу, % маси струганого напівфабрикату: 0,5–1,0 гасу, стільки ж води й 0,1 ПАР. Таке оброблення сприяє більш рівномірному розподілу в об'ємі шкіри жирувальних речовин і дубителів, крім того, полегшується оброблення шкір на витягувальних та шліфувальних машинах.

Сульфатоцирконат натрію додають у барабан у кількості 0,75–2,0 % оксиду цирконію маси струганого напівфабрикату.

Для зниження швидкості та ступеня гідролізу дубильних сполук цирконію й зменшення розміру дубильних частинок сульфатоцирконат натрію додають у барабан у сухому стані. Тривалість цирконієвого дублення – 1 год. Іноді дублення сульфатоцирконатом натрію суміщують з обробленням синтетичними дубителями в присутності катіонного жиру. Оброблення синтетичними дубителями – замінниками танідів надає шкірі великої щільності, гнучкості та еластичності. Сполуки цирконію закріплюються в дермі в процесі нейтралізації.

Алюмоцирконійсинтанне дублення передбачає взаємодію дубильних сполук алюмінію з утворенням гетерополімерних комплексів у розчині. Обробляючи голину розчинами алюмоцирконієвого й синтетичних дубителів у різній послідовності, можна отримати освітлені шкіри для низу взуття з підвищеною зносостійкістю й високими показниками інших фізико-механічних властивостей.

Усі процеси, включаючи солювання, виконують за типовою технологією виробництва шкір для низу взуття зі шкур ВРХ. Голину після солювання обробляють в розчині синтетичних дубителів, мас. %: 40 – СПС, 40 – БНС, 20 – № 5. Витрати дубителів – 12 % в розрахунку на дубильні речовини за $PK = 1,5$ і температури розчину 25–30 °С.

Після наскрізного профарбування напівфабрикату відпрацьовану рідину зливають і додають розчин алюмоцирконієвого дубителя. Дублення виконують за $PK = 1$, температури 20–25 °С, рН 3,5. Через 10–12 год температура зварювання досягає 88–

90 °С. Потім відпрацьовану рідину зливають і напівфабрикат промивають проточною водою.

За фізико-механічними властивостями шкіри для низу взуття алюмоцирконійсинтанного дублення переважають шкіри хромтанідсинтанного дублення.

Алюмоцирконієвий дубитель добре комбінується з іншими дубителями [17]. Так, у Німеччині запропонований спосіб комбінованого дублення, який дає змогу отримати шкіру білого кольору з приємним грифом, що добре фарбується. Суть способу полягає в послідовному обробленні голини алюмоцирконієвим дубителем і альдегідами. Для отримання алюмоцирконієвого дубителя розчин цирконійсульфату натрію змішують з розчином сульфату алюмінію, дотримуючись співвідношення алюмінію до цирконію 2 : 1. рН алюмоцирконієвого дубителя підвищують повільним додаванням розчину карбонату та пропіонату натрію.

Фенолформальдегідтанідне дублення становить безперечно певний інтерес як конденсаційне дублення, при якому новолаковий полімер утворюється безпосередньо в структурі дерми. Як вихідні речовини для такого дублення з фенольних сполук застосовують резорцин, пірогалол чи пірокатехін, із альдегідів – формальдегід.

Конденсаційне дублення здійснюють у дві стадії. На першій стадії після попереднього задублювання голини невеликою кількістю формальдегіду її просочують фенольними сполуками, оскільки останні подібно до сечовини виявляють гідротропну дію на голину. Основна кількість формальдегіду вводиться у другій стадії дублення для

утворення полімеру на волокнах колагену дерми. Слід відзначити, що ці полімери в нейтральному й лужному середовищах утворюють переважно ковалентні зв'язки з аміногрупами колагену.

У кислому середовищі конденсовані фенольні сполуки взаємодіють з колагеном переважно з утворенням водневих зв'язків, тобто подібно до того, як взаємодіють синтетичні дубителі на основі новолакових полімерів.

В результаті конденсаційного дублення отримують шкіру з температурою зварювання близько 100 °С. Цілком очевидно, що при такому способі дублення не можна окремо виділити взаємодію колагену з утвореними реагентами конденсації. Однак той факт, що при дубленні в сильноокисному середовищі температура зварювання голини підвищується до 90 °С, свідчить про дубильну дію конденсованих фенолів. Конденсаційне дублення рекомендується виконувати перед танідним дубленням для отримання термостійких і потостійких устілкових шкір.

Хромсульфітцелюлозне дублення широко застосовується при виробництві шубних овчин і хутрового велюру. Сульфитцелюлозний екстракт має слабкі дубильні властивості, однак його застосовують у поєднанні з хромовим дубителем, що прискорює поглинання сполук хрому з розчину, надає шкірній тканині наповненості, високої шліфувальної здатності й рівномірного бежевого забарвлення. Максимум його взаємодії з основними групами колагену спостерігається за рН ~ 2 [17]. При збільшенні рН зв'язування інгредієнтів зменшується і в межах рН 5–7 практично дорівнює нулю.

При обробленні хромованого колагену зв'язування сульфит-

целюлозного екстракту шкірною тканиною збільшується. За рН 4,5–6,0 це явище не помітне, але за більш низьких значеннях рН воно виявляється сильніше. Можливо, це пов'язано з агрегуванням лігносульфонових кислот у кислих розчинах, набуттям зарядів основними групами колагену, а також з можливою взаємодією з дубильними сполуками хрому. Використання маскованих сполук хрому призводить до утруднення зв'язування сульфітцелюлозного дубителя хромованим колагеном, і як наслідок, забарвлення шкірної тканини овчин стає світлішим.

Хромсульфітцелюлозне дублення шубних овчин виконують за суміщеним способом пікелювання – дублення – жирування з використанням для пікелювання сірчаної чи суміші сірчаної та оцтової кислот. Сульфітцелюлозний дубитель вводять на стадії пікелювання. Загальна тривалість суміщеного процесу досягає 24 год. Основність дубильних сполук хрому при дубленні підвищують поступовим введенням невеликої кількості карбонату натрію. При завершенні дублення рН розчину має бути 3,8–4,0.

Для оброблення хутрового велюру сульфітцелюлозним екстрактом рекомендують використовувати його в кількості 12–16 г/л у присутності 5 г/л Cr_2O_3 та 40 г/л NaCl . Тривалість оброблення складає 4–5 год.

Застосування сульфітцелюлозного екстракту при вичинюванні шубних овчин ускладнене через його недоліки – текучість волосу при зберіганні в літній період, неоднорідність за складом і забарвленням різних партій, що не дає змоги отримувати стабільні результати при обробленні овчин. Крім

того, нерідко забарвлення виробленого напівфабрикату змінюється під дією сонячного проміння.

Хромепоксидне дублення – це дублення водорозчинними епоксидними полімерами [17], отриманими конденсацією епіхлоргідрину з ді- чи триетиленгліколем у поєднанні з солями хрому. Як наслідок, підвищується ефективність використання хромового дубителя.

Дублення епоксидними полімерами виконують за температури 18–20 °С та обов'язково в лужному середовищі за рН близько 10. При обробленні голини водними емульсіями епоксидних полімерів отримують напівфабрикат з температурою зварювання 80–85 °С. Для такої шкіри, як і шкіри формальдегідного дублення, характерна зворотність зварювання. Навіть після повторного кип'ятіння у воді шкіра залишається міцною, м'якою й пористою після сушіння; температура зварювання при цьому практично не змінюється. Цей факт, а також висока стійкість шкір до дії сильних кислот, лугів і ацетону свідчать про високу міцність зв'язків, що утворюються при такому способі дублення. Утворення таких зв'язків зумовлене реакцією полімеру з аміно-, гідроксильними й карбоксильними групами колагену.

Шкіряний напівфабрикат хромепоксидного дублення характеризується підвищеними міцністю, термостійкістю, наповненістю та щільністю. При цьому гігієнічні властивості такої шкіри залишаються стабільними.

ПІСЛЯМОВА

Ефективність проведення процесу дублення шкіряного і хутрового напівфабрикату є основною умовою формування високоякісної шкіри і хутра для виготовлення виробів різного функціонального призначення. При цьому вже на стадії дублення напівфабрикату приймається до уваги вид, стан сировини, фізико-хімічні властивості широкого асортименту структуруючих і допоміжних реагентів, що враховують експлуатаційні властивості готових матеріалів, науково обґрунтовані умови ефективної взаємодії технологічних реагентів з колагеном дерми. Серед найбільш поширених реагентів з дубильними властивостями слід відзначити комплексні сполуки хрому, рослинні дубителі – таніди і синтетичні дубителі різного складу. В зв'язку з високою матеріалоемністю і багатостадійністю технології виготовлення шкіряних і хутрових матеріалів існують об'єктивні труднощі в постадійному інструментальному контролі.

При виборі раціонального дублення напівфабрикату враховується, в першу чергу, переваги і недоліки існуючих способів мінерального і органічного дублення. Не зважаючи на техногенну небезпеку дублення з використанням комплексних сполук хрому, цей варіант знайшов найбільше поширення в зв'язку з високою термостійкістю і фізико-механічними властивостями шкіри та хутра. Процеси взаємодії хімічних реагентів з колагеном дерми, структурування і консолідації структури напівфабрикату завершаються в післядубильних технологічних процесах і операціях при формуванні шкіряних і хутрових матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. 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.
2. Грищенко І. М., Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р. Поліфункціональні шкіряні матеріали : монографія / за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2013. 268 с.
3. Данилкович А. Г. Взаємодія алкілкарбокситаноламінів з колагеном в присутності сполук хрому (III). *Вісник ТУП*. 2000. № 1. С. 62–65.
4. Данилкович А. Г. Ефективність використання колагену при його структуруванні. *Вісник КНУТД*. 2002. № 1. С. 182–185.
5. Данилкович А. Г., Ліщук В. І., Стрембулевич Л. В. Сучасне виробництво хутра : навч. посібник / за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2015. 320 с.
6. Данилкович А. Г., Ліщук В. І. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва : навч. посіб. : 2 вид., перероб. і допов. Київ : Фенікс, 2007. 310 с.
7. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р. Екоєфективні технології формування еластичних шкіряних матеріалів : монографія. Київ : Фенікс, 2017. 277 с.
8. 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.
9. Данилкович А. Г., Нагорний П. Г. Перетворення гідроксосульфатохромових комплексів у водних розчинах. *Український хімічний журнал*. 2002, Т. 68, № 7/8. С. 78–80.

10. Данилкович А. Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2016. 175 с.

11. Данилкович А. Г. Розробка технології безхромового формування лимарно-сідельної шкіри. *Наук. вісник ПУСКУ*. 2009, № 1, 52–54.

12. Данилкович А. Г., Сангінова О. В. Застосування танідів акації в технології виготовлення еластичних шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2023. Том 2, № 1(317). 74–81.

13. Данилкович А. Г., Сангінова О. В. Екологічно орієнтоване формування лимарно-сідельної шкіри. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2022, № 5(312). С. 77–81.

14. Данилкович А. Г., Сангінова О. В. Комплексне формування шкіри з використанням рослинних дубителів : монографія. Рига, Латвія: “Baltija Publishing”, 2020. 180 с.

15. Данилкович А. Г. Формування шкіри з недвоєної голини. *Вісник ТУП*. 2001, № 5. С. 28–30.

16. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів : монографія в 2 ч. Ч. 1 Екологічно орієнтовні технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів / за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2011. 438 с.

17. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра. Київ : ДАЛПУ, 1996. 744 с.

18. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія / А. Г. Данилкович, І. М. Грищенко, В. І. Ліщук та ін. ; за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2012. 344 с.

19. Марухленко М. О., Мокроусова О. Р. Колоїдно-хімічні властивості модифікованих дисперсій монтморилоніту для дублення шкір. *Вісник КНУТД. Серія «Технічні науки»*. 2015. № 5(90). С. 211–220.

20. Мокроусова О. Р., Данилкович А. Г. Відбілювання хромового напівфабрикату з використанням модифікованого оксиду титану (IV). *Вісник КНУТД*. 2007, № 2. С. 48–54.

21. Мокроусова О. Р., Данилкович А. Г., Плавач В. П. Викори-стання цирконієвих дубителів у виробництві хутрової овчини медичного призначення. *Легка пром-сть*, 2006, № 3. С. 46–47.

22. Мокроусова О. Р., Морару В. Н. Мінеральні наповнювачі для шкір. Реологічні властивості та дисперсність їх водних суспензій. *Вісник КНУТД*. 2010, № 4. С. 256–264.

23. Мокроусова О. Р., Морару В. Н. Поліфункціональні матеріали для рідинного оздоблення шкір. Вплив модифікованого монтморилоніту сполуками Cr(III) на електроповерхневі та струк-турні властивості дисперсій. *Вісник КНУТД*. 2011, № 1. С. 84–93.

24. Пат. 92258 Україна. МПК С14С 3/00. Спосіб обробки овчини / Плавач В. П., Данилкович А. Г.; опубл. 23.03.2009. Бюл. 19.

25. Пат. 92259 Україна. МПК С14С 3/00. Спосіб обробки шкіри / Плавач В. П., Данилкович А. Г.; опубл. 11.10.2010. Бюл. 19.

26. Пат. 97526 Україна. МПК С14С 1/00, С14С 3/00. Спосіб обробки шкіри / Плавач В. П., Данилкович А. Г., Ліщук В. І.; опубл. 27.02.2012. Бюл. 4.

27. Пат. України на корисну модель 123999. МПК С14С 1/06. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / Данилкович А. Г.; Ліщук В. І.; опубл. 12.03.2018. Бюл. 6.

28. Пат. України на корисну модель 15534. МПК С14С 3/00. Спосіб вироблення шкіряного напівфабрикату / Плаван В. П., Данилкович А. Г.; опубл. 17.07.2006. Бюл. 7.

29. Пат. України на корисну модель 43603. МПК С14С 3/00. Спосіб обробки овчини / Плаван В. П., Данилкович А. Г.; опубл. 23.03.2009. Бюл. 16.

30. Пат. 27610 Україна, МПК С14С 3/00, 3/04. Мінеральний дубитель на основі сполук цирконію / Данилкович А. Г., Журавський В. А., Мокроусова О. Р., Цеменко Г. В., Кернер С. М.; опубл. 15.09.2000. Бюл. 4.

31. Пат. 36805 Україна, МПК С14С 3/00. Спосіб дублення хутро-вих шкір / Данилкович А. Г., Сідляр Ю. Р.; опубл. 16.04.2001. Бюл. 3.

32. Пат. 36806 Україна, МПК С14С 3/00. Спосіб обробки хутро-вих шкір / Данилкович А. Г., Сідляр Ю. Р.; опубл. 16.04.2001. Бюл. 3.

33. Плаван В. П., Данилкович А. Г. Вплив комбінованого дублення на перетворення структури колагену дерми. *Вісник КНУТД*. 2009, № 2 (46). С. 58–64.

34. Плаван В. П., Данилкович А. Г. Застосування сполук кремнію для процесу дублення шкір. *Тези доп. XII Міжнар. наук.-пр. конф. „XXI ст.: наука, технол., освіта”, 31 травня 1 червня 2007, Мукачєво*. С. 44–45.

35. Плаван В. П., Данилкович А. Г., Каташинський А. С. Структурнофазові перетворення колагену дерми, модифікованого органічними сполуками. *Вісник КНУТД*. 2011, № 4, С. 60–67.

36. Плаван В. П., Данилкович А. Г. Ковтуненко О. В. Дослідження взаємодії сполук кремнію і алюмінію з колагеном дерми. *Технології та дизайн*. 2011, № 1. Режим дост.: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/2899>.

37. Плаван В. П., Данилкович А. Г. Розробка і застосування безхромових дубильних систем з високими дифузійними властивостями. *Вісник КНУТД*. 2011, № 5 (61). С.61–66.

38. Плаван В. П., Каташинський А. С., Данилкович А. Г. Рослинне дублення. Структурні особливості танідів та їх здатність до взаємодії з колагеном дерми. *Вісник КНУТД*. 2010, № 1, С. 216–223.

39. Хутрова овчина підвищеної термостійкості. Удосконалення технології органо-мінерального дублення / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, А. Богач, К. Гайдо. *Вісник КНУТД*. 2007, № 5, С. 57–62.

40. Чундак С. Ю., Барчій І. Є. Основи хімії комплексних сполук: навч. посібник. Ужгород: УжНУ «Говерла», 2019. 133 с.

41. 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.

42. Danylkovych A., Lishchuk V., Zhygotsky A. Process improvement dyeing leather semi-finished titanium compound. *EEJET*. 2016. 6/6 (84). P. 29–35.

43. 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.

44. Danylkovych A., Lishchuk V., Zhygotsky O. Structuring of Collagen of the Dermis during Rawhide Formation. *Ch&ChT*. 2017. Vol. 11. No 1. P. 81–91.

45. Danylkovych A., Mokrousova O., Zhigotsky A. Improvement of the filling and plasticization processes of forming multifunctional leather materials. *EEJET*. 2016. 2/6(80). P. 23–31.

46. Lishchuk V., Plavan V., Danilkovich A. Transformation of collagen structure during beam-house processes and confined tanning. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Engineering*. 2006. № 12, 3–1. P. 188–198.

47. Mokrousova O., Danylkovich A., Palamar V. Resource-saving Chromium Tanning of Leather with the Use of Modified Montmorillonite. *Revista de Chimie*. 2015. 66. N 3. P. 353–357.

48. Heideman E. Eine erweiterte Theorie der kochfesten Gerbung, Lokalisation im Kollagen. *Das Leder*. 1944. N 1. S. 2–12.

49. 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.

Наукове видання

ДАНИЛКОВИЧ Анатолій Григорович
МОКРОУСОВА Олена Романівна

СТРУКТУРУВАННЯ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ ШКІРЯНО-ХУТРОВОЇ СИРОВИНИ

Монографія

Редактор *А. Г. Данилкович*
Відповідальний за поліграфічне виконання *Л. Л. Овечкіна*

Підп. до друку 19.06.2024 р. Формат 60х84 1/16.
Ум. друк. арк. 16,50. Облік. вид. арк. 12,92. Наклад 300 пр. Зам. 2301.

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.