

УДК 675:146:675.026:675.04

**УДОСКОНАЛЕННЯ РІДИННИХ ПРОЦЕСІВ ШКІРЯНОГО ВИРОБНИЦТВА  
ШЛЯХОМ ЗАСТОСУВАННЯ СУЧАСНИХ ПОЛІМЕРНИХ СПОЛУК**

Л.А. МАЙСТРЕНКО, О.А. АНДРЕЄВА, Н.В. МЕРЕЖКО

Київський національний університет технологій та дизайну

*Робота є продовженням раніше виконаних досліджень з удосконалення рідинних процесів виробництва хромових шкір з використанням нових полімерних сполук – похідних малеїнової та акрилової кислот у напрямку спрощення та зниження матеріалоємності обробки, підвищення якості готової продукції*

На сьогоднішній день при стійкій тенденції дефіциту та зниження якості сировини виправити ситуацію у шкіряній промисловості можна шляхом удосконалення діючих або розробкою нових технологій з використанням ефективних хімічних матеріалів. Перспективними матеріалами для виготовлення конкурентоспроможних шкіряних виробів вважаються полімерні сполуки, які, формуючи певним чином структуру дерми, надають їй бажаних властивостей [1–4]. Такі сполуки повинні мати певну спорідненість до колагену, що сприятиме міцності, м'якості, наповненню, рівномірному забарвленню шкіри. На кафедрі технології шкіри та хутра КНУТД проводяться комплексні дослідження з пошуку і розробки сучасних хімічних матеріалів для виробництва натуральної шкіри з наявної сировини, у тому числі природних та синтетичних полімерів [5–11].

**Постановка завдання**

Метою даної роботи було подальше удосконалення технологічних процесів шкіряного виробництва шляхом застосування у рідинних обробках нових водорозчинних полімерних сполук – похідних малеїнової та акрилової кислот у напрямку спрощення та зниження матеріалоємності обробки, забезпечення високої якості готової продукції. Для реалізації зазначеної мети поставлено такі завдання: визначити окремі властивості полімерних сполук та порівняти їх з результатами попередніх досліджень; визначити вплив досліджуваних полімерів на формування найважливіших споживчих властивостей хромової шкіри (після нанесення покриття); припустити можливий механізм взаємодії у системі «колаген – хімічні матеріали»; виявити найбільш раціональні умови рідинного оздоблення хромових шкір з використанням згаданих полімерних сполук.

**Об'єкти та методи дослідження**

За об'єкт дослідження обрали дубильні та фарбувально-жирувальні процеси виробництва хромових шкір для верху взуття з використанням сучасних полімерних сполук: стирол-малеїнату (у подальшому просто малеїнату) – продукту Кго, одержаного співполімеризацією стиролу та малеїнової кислоти, а також двох акрилатів – продуктів ТР та СР, одержаних на базі акрилової кислоти та її похідних. Наявність певних функціональних груп та хімічних зв'язків, розчинність у воді, стійкість до дії електролітів (а продукту Кго ще й до світла) дозволили припустити можливість застосування цих сполук для обробки дерми зі сформованою певним чином структурою, здатною «прийняти» великі молекули полімерів під час проведення рідинних процесів виробництва хромових шкір [11]. Для вирішення поставлених завдань у роботі використали традиційні для шкіряно-хутрового виробництва (ШХВ) методи аналізу хімічних матеріалів і шкіри, а також більш сучасні й удосконалені дослідницькі методи: лазерну спектроскопію,

фотометричний та індикаторний методи, статистичну обробку експериментальних даних, у тому числі багатокритеріальну компромісну оптимізацію.

#### Результати та їх обговорення

Стабільність, хімічна реактивність, прозорість, текучість та ефективність багатьох матеріалів залежать від розміру і характеристик їх часток. В результаті обробки спектрограм, одержаних при застосуванні методу лазерної спектроскопії (у роботі застосували лазерний кореляційний аналізатор – спектрометр Zeta Sizer-3 компанії Malvern Instruments /Велика Британія/), встановлено, що розмір часток малеїнату (продукт Кго) становить 17 нм, у той час як для акрилатів величина цього показника на декілька порядків більша: продукт ТР – для 92,3 % полімеру – у 4,6, для іншої частини – у 30,8 рази, продукт СР – для 93,4 % полімеру – у 10,6-33,1, для іншої частини – у 252,4 рази більша, ніж для продукту Кго (табл. 1). Одержані дані корелюють з раніше одержаними результатами віскозиметрії та гель-проникної хроматографії, за допомогою яких визначали молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл досліджуваних полімерних сполук: найменшу молекулярну масу має стирол-малеїновий полімер (продукт Кго), найбільшу – один з акрилатів (продукт СР) [6].

Таблиця 1. Середній розмір часток досліджуваних полімерних сполук

| Пік | Показник            | Значення |      |      |
|-----|---------------------|----------|------|------|
|     |                     | Кго      | ТР   | СР   |
| 1   | Вміст у полімері, % | 100      | 92,3 | 17,2 |
|     | Розмір часток, нм   | 17       | 78   | 180  |
| 2   | Вміст у полімері, % | –        | 7,2  | 76,2 |
|     | Розмір часток, нм   | –        | 523  | 562  |
| 3   | Вміст у полімері, % | –        | –    | 6,5  |
|     | Розмір часток, нм   | –        | –    | 4291 |

Попередні дослідження [5,7–9,11] свідчать про можливість суттєвого покращення експлуатаційних властивостей шкіри, більш раціонального використання матеріальних ресурсів у разі застосування полімерних сполук у рідинних процесах. Виконані за методикою фірми «Codeyko» напів- та виробничі випробування дали позитивний результат щодо вибіркового наповнювання пухких периферійних ділянок шкіри та окремих шкір полімерними сполуками у кількості 2,0 % після процесів додублювання сполуками хрому та жирування. При цьому одержали якісний шкіряний товар з низькосортної (III–IV сорт) сировини [5,7]. Проте, згадана методика відрізнялась значною трудомісткістю, оскільки, крім нових полімерних сполук, передбачала багатостадійне введення великої кількості інших хімічних матеріалів. Тому подальший експеримент у лабораторних умовах було спрямовано на спрощення технологічної схеми та зменшення матеріалоемності процесів рідинного оздоблення.

Схему обробки напівфабрикату обрали за типовою методикою виробництва хромових шкір для верху взуття [12]. Витрата танідів (ТН) у контрольній групі становила 4,0 %, в усіх дослідних групах була вдвічі меншою (2,0 %) за рахунок застосування полімерних сполук. Полімерні сполуки – продукти Кго, ТР та СР – у кількості 2,0 % від маси струганого напівфабрикату великої рогатої худоби (у перерахунку на сухий залишок) вводили на різних (шести) стадіях рідинного оздоблення: на початку та наприкінці процесу нейтралізації; на початку (після промивання) та наприкінці процесу фарбування; після жирування та після додублювання органічними дубителями. Оскільки після стругання шкіряний напівфабрикат витримав пробу на «кип» (температура зварювання  $\geq 117$  °C), процес додублювання сполуками хрому, на відміну від

попередніх дослідів [5,7], виключили. Ніяких ускладнень під час обробки дослідних груп не виникало. Одержані шкіри до покриття були на дотик м'якими, наповненими (вихід товщини на рівні 85–100 %), термостійкими і навіть візуально відрізнялись яскравістю та насиченістю забарвлення як лицьової, так і бахтарм'яної поверхні.

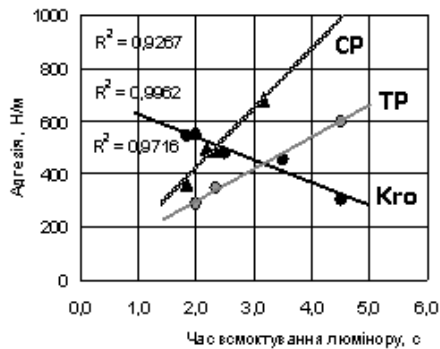


Рис. 1. Вплив величини заряду поверхні на адгезію покриття до сухої шкіри

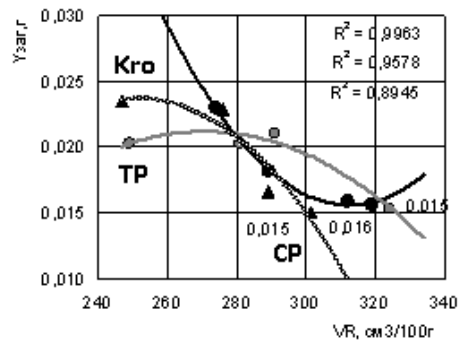


Рис. 2. Взаємозв'язок узагальненої цільової функції  $Y_{заг,r}$  та об'ємного виходу VR

Вплив полімерних сполук – продуктів Кго, ТР та СР, застосованих у фарбувально-жирувальних процесах, на властивості готової хромової шкіри для верху взуття з сировини ВРХ досліджували після дворазового нанесення на шкіру акрилового покриття. У роботі визначали ті фізико-механічні показники, які характеризують найбільш важливі споживчі властивості шкіряних матеріалів: міцність, видовження, гігієнічні властивості, відношення до дії води, а також якість покриття на шкірі. Полімерна обробка покращує міцність шкіри в цілому та міцність її лицьового шару, пружно-пластичні властивості, пористість, гідрофобність, адгезію покриття до сухих зразків, а у більшості випадків – і до мокрих. Крім того, дослідні шкіри мають високі показники об'ємного виходу та паропроникності. Порівняно з *контрольною групою* міцність шкіри в цілому та її лицьового шару у *дослідних групах* зростає в 1,1–1,6 раза, відносне видовження при 10 МПа – в 1,2–1,8 раза, пористість – в 1,4–1,5 раза, час всмоктування краплі води – в 1,4–1,7 раза, адгезія покриття до сухої шкіри – в 1,9–3,1 раза. Показники стійкості покриття до багаторазового вигину та сухого тертя, а також адгезії до сухої шкіри здебільшого не поступаються контрольним, а у деяких *дослідних групах* покриття на шкірі більш якісне по всіх показниках (стійкості до багаторазового вигину, стійкості до сухого та мокрого тертя, адгезії до сухої та мокрої шкіри).

Встановлено взаємозв'язок між зарядом поверхні (його визначали індикаторним методом за часом всмоктування краплі люмінору [10]) та адгезією покриття до сухої шкіри: зі збільшенням часу всмоктування люмінору (тобто величини від'ємного заряду поверхні) адгезія зростає при використанні акрилатів (продуктів ТР, СР), і, навпаки, зменшується при використанні малеїнату (продукту Кго) (рис. 1).

Крім показників адгезії, стійкості до тертя та багаторазового вигину, якість покриття на шкірі може характеризувати ще один показник – товщина покривної плівки. Дані табл. 2 вказують на можливість отримання більш тонкого покриття при застосуванні: продукту Кго – перед або після нейтралізації; продукту ТР – також перед або після нейтралізації; продукту СР – перед фарбуванням та після жирування. Паропроникність дослідних зразків знаходиться на рівні 3–4  $\text{мг/см}^2 \cdot \text{год}$ , що цілком прийнятне для забезпечення комфортності шкіряних виробів [13]. Пошук оптимального поєднання технологічних факторів, яке забезпечує необхідні властивості готової шкіри хромового

методу дублення, виконали за допомогою узагальненої цільової функції  $Y_{zag,r}$ . Найкращі властивості шкіра має у разі застосування: продукту Кго – перед фарбуванням ( $Y_{zag,r} = 0,016$ ); продукту ТР – після нейтралізації ( $Y_{zag,r} = 0,015$ ); продукту СР – перед жируванням ( $Y_{zag,r} = 0,015$ ), у контрольній групі 20 значення узагальненої цільової функції більше ( $Y_{zag,r} = 0,025$ ).

Таблиця 2. Товщина покриття на шкірі

| Стадія введення полімеру | Товщина покриття, г/дм <sup>2</sup> * |      |      |
|--------------------------|---------------------------------------|------|------|
|                          | Кго                                   | ТР   | СР   |
| Перед нейтралізацією     | 0,19                                  | 0,17 | 0,22 |
| Після нейтралізації      | 0,21                                  | 0,16 | 0,25 |
| Перед фарбуванням        | 0,25                                  | 0,33 | 0,20 |
| Перед жируванням         | 0,25                                  | 0,25 | 0,25 |
| Після жирування          | 0,27                                  | 0,29 | 0,18 |
| Після додублювання       | 0,31                                  | 0,24 | 0,44 |

Примітка: \*у контрольній групі 0,31 г/дм<sup>2</sup>.

Встановлено взаємозв'язок між формуванням об'єму дерми та узагальненою цільовою функцією (рис. 2), яка описує найбільш важливі властивості шкіри (міцність, видовження, паропроникність, гідрофобність та якість покриття): для більш сформованої структури  $Y_{zag,r}$  зменшується, тобто якість шкіри покращується.

В ході досліджень фізичних властивостей понад 600 зразків шкіри (міцності на розтяг, роздирання, продавлювання та видовження) у поперечному і поздовжньому напрямку щодо хребта та по всій площі Daniels Richard встановлено наступне: міцнісні властивості залежать від місця відбору зразка, при цьому міцність шкіри на розтяг та роздирання у паралельному відносно хребта напрямку вище ~ на 20 %, ніж у перпендикулярному [14]. Разом з тим, добре відомо про залежність розкрійних властивостей шкіри від рівномірності показників однобічного розтягу у поперечному та поздовжньому напрямках [13]. З урахуванням викладеного розраховали коефіцієнти рівномірності для механічних показників шкіри, отриманих при випробуванні на однобічний розтяг на розривній машині РТ-250. Внаслідок виконаних розрахунків встановлено покращення коефіцієнту рівномірності міцності шкіри в цілому ( $K_{\sigma p}$ ), міцності лицьового шару ( $K_{\sigma l}$ ) та видовження при напруженні 10 МПа ( $K_{L10}$ ) у разі застосування продукту ТР після нейтралізації відповідно на 18,4, 13,6 та 28,0 % щодо контролю (табл. 3). Це цілком узгоджується з показником узагальненої цільової функції. Покращення розкрійних властивостей шкіри уможливується і при застосуванні малеїнату. Так, для групи найкращої у серії дослідів з використання продукту Кго, виходячи з величини узагальненої цільової функції  $Y_{zag,r}$  (продукт дозували перед фарбуванням), коефіцієнти рівномірності міцності шкіри в цілому ( $K_{\sigma p}$ ) та лицьового шару ( $K_{\sigma l}$ ), а також видовження при 10 МПа ( $K_{L10}$ ) зростають порівняно з контролем на 7,9; 13,6 та 18,7 % відповідно (табл. 3). Для групи найкращої у серії дослідів з використання продукту СР (акрилату, який вводили перед жируванням), більш рівномірними по площі виявились лише два показники – міцності лицьового шару та видовження при 10 МПа, які порівняно з контролем збільшились відповідно на 11,1 та 29,3 %.

Показники хімічного аналізу шкіри з покриттям в цілому відповідають вимогам нормативно-технічної документації для хромової шкіри для верху взуття [15]. Разом з тим, слід зазначити наступне. Якщо масова частка більшості хімічних складових – вологи, голинної та мінеральних речовин, а також оксиду хрому одного порядку (наприклад, вміст вологи знаходиться на рівні 13–16 %, голинної речовини – 70–79 %, оксиду хрому – 4–5 %, мінеральних речовин – 5–6 %), то для масової частки речовин, що екстрагуються

органічними розчинниками (так званих «незв'язаних жирних речовин»), спостерігається доволі широкий розкид – від 5 до майже 15 % навіть у разі обробки тим самим полімером. Можливо, це є наслідком утворення жирно-полімерних сполук, чутливих до дії органічних розчинників, які застосували під час хімічного аналізу.

Таблиця 3. Коефіцієнт рівномірності показників одновісного розтягу

| Стадія введення полімеру | Коефіцієнт рівномірності показників* |      |      |  |      |      |                                  |      |      |
|--------------------------|--------------------------------------|------|------|--|------|------|----------------------------------|------|------|
|                          | міцність шкіри $K_{\sigma p}$        |      |      | міцність лицьового шару $K_{\sigma л}$ |      |      | видовження при 10 МПа $K_{L 10}$ |      |      |
|                          | K <sub>го</sub>                      | TP   | CP   | K <sub>го</sub>                        | TP   | CP   | K <sub>го</sub>                  | TP   | CP   |
| Перед нейтралізацією     | 0,85                                 | 0,69 | 0,77 | 0,86                                   | 0,72 | 0,79 | 0,88                             | 0,44 | 0,90 |
| Після нейтралізації      | 0,57                                 | 0,90 | 0,81 | 0,64                                   | 0,92 | 0,83 | 0,76                             | 0,96 | 0,97 |
| Перед фарбуванням        | 0,82                                 | 0,75 | 0,74 | 0,92                                   | 0,75 | 0,74 | 0,89                             | 0,68 | 0,31 |
| Перед жируванням         | 0,98                                 | 0,76 | 0,84 | 0,96                                   | 0,79 | 0,97 | 0,90                             | 0,87 | 0,45 |
| Після жирування          | 0,92                                 | 0,76 | 0,75 | 0,97                                   | 0,79 | 0,90 | 0,69                             | 0,57 | 0,97 |
| Після додублювання       | 0,44                                 | 0,65 | 0,81 | 0,45                                   | 0,66 | 0,77 | 0,49                             | 0,50 | 0,84 |

Примітка: \*у контрольній групі  $K_{\sigma p} = 0,76$ ;  $K_{\sigma л} = 0,81$ ;  $K_{L 10} = 0,75$ .

Таким чином, виходячи з результатів даної серії експериментів, можна зазначити, що найбільш доцільним є застосування малеїнату (продукту K<sub>го</sub>) перед фарбуванням хромових шкір, оскільки у такий спосіб обробки забезпечується цілий комплекс необхідних споживчих властивостей шкіри (міцність, м'якість, наповненість, сформованість, яскраве рівномірне забарвлення [11] та якісне покриття, добрі гігієнічні властивості) при більш спрощеній схемі обробки та більш раціональному використанні дефіцитних, дорогих матеріальних ресурсів – шкіряної сировини, рослинних дубителів і барвників.

#### Висновки

Результати виконаних досліджень уможливають удосконалення технологічних процесів виробництва хромових шкір шляхом застосування похідної малеїнової кислоти на стадії рідинного оздоблення перед фарбуванням у кількості 2,0 % при РК = 2,0, температурі 30–35 °С, тривалості 1,0–1,5 год, з попереднім та подальшим проведенням обробки за типовою методикою. Це дозволяє: 1. Спростити технологічну схему обробки; 2. Покращити споживчі властивості шкіри, забезпечивши її міцність, м'якість, наповненість, сформованість, якісне забарвлення та покриття, добрі гігієнічні та розкрийні властивості; 3. Більш раціонально використати шкіряну сировину та хімічні матеріали (наприклад, скоротити витрати рослинних дубителів удвічі); 4. Зменшити негативне екологічне навантаження. Одержаний позитивний ефект можна пояснити здатністю часток полімерів адсорбуватися на поверхні структурних елементів колагену, взаємодіяти з ними й іншими застосовуваними реагентами (дубителями, жирами, барвниками), сприяючи таким чином формуванню структури та покращенню якості готової продукції.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Кошелева О. Э. Синтез и использование производных ПГМГ в кожевенном и меховом производстве / О. Э. Кошелева, Е. Н. Попова // Кожа и обувь. – 2005. – № 4. – с. 56–58.
2. Винницкий Б. Д. Наполнение и додубливание хромовых кож полимерами нового поколения. Сообщ. 1 / Б. Д. Винницкий, О. П. Лебедев, Я. Я. Макаров-Землянский и др. // КОП. – 2002. – № 6. – с. 32–34.

3. Винницкий Б. Д. Наполнение и додубливание хромовых кож полимерами нового поколения. Сообщ. 2 / Б. Д. Винницкий, О. П. Лебедев, Я. Я. Макаров-Землянский и др. // КОП. – 2003. – № 1. – с. 33–34.
4. Ma Jianzhong. Изучение упругости кожи, додублированной различными типами акриловых полимеров / Ma Jianzhong, Lu Hua // J. Amer. Leather Chem. Assoc. – 2008. – 103, № 11. – р. 363–369.
5. Лук'янець Л. А. Дослідження властивостей хромових шкір, наповнених сучасними полімерними матеріалами [Текст] / Л. А. Лук'янець, О. А. Андреева, О. В. Антипов // Вісник КНУТД. – 2008. – № 5 (43). – с. 81–85.
6. Лук'янець Л. А. Дослідження властивостей нових полімерних матеріалів для шкіряно-хутрового виробництва. Повідом. 1 [Текст] / Л. А. Лук'янець, О. А. Андреева // Вісник ХНУ. – 2009. – № 4. – с. 208–211.
7. Андреева О. А. Новые полимерные материалы для кожевенной промышленности / О. А. Андреева, Л. А. Лукьянец, А. В. Антипов // Сб. V Междунар. научно-практ. конф. [«Кожа и мех в XXI веке. Технология, качество, экология, образование»], Улан-Удэ, 14–18 сент. 2009 г. – Улан-Удэ, Изд-во ВСГТУ, –2009. – с. 34–38.
8. Лук'янець Л. А. Виробництво високоякісної шкіри шляхом застосування сучасних полімерних сполук [Текст] / Л. А. Лук'янець, О. А. Андреева // Вісник КНУТД. – 2010. – № 4. – с. 246–250.
9. Лук'янець Л. А. Застосування полімерних сполук при дубленні хромових шкір / Л. А. Лук'янець, О. А. Андреева / Зб. наукових праць III Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра», 27–28 квіт. 2010 р., Київ. – К., КНУТД, –2010. – с. 70–71.
10. Горбачов А. А. Основы створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : монографія [Текст] / А. А. Горбачов, С. М. Кернер, О. А. Андреева, О. Д. Орлова. – К. : КНУТД, –2007. –189 с.
11. Андреева О. А. Повышение качества кож как результат применения полимерных соединений в красильно-жировальных процессах / О. А. Андреева, Л. А. Лукьянец / Сб. докладов научно-практической конференции «Техническое регулирование: базовая основа качества материалов, товаров и услуг», 10–11 марта 2011 г., г. Шахты. – Шахты, ЮРГУЭС, –2011. – с. 37–42
12. Справочник кожевника (Технология) / Н. А. Балберова, А. Н. Михайлов, Е. И. Шуленкова, В. А. Кутыин / Под ред. Н. А. Балберовой. – М. : Легпромбытиздат, –1986. – 272 с.
13. Рибальченко В. В. Матеріалознавство виробів легкої промисловості / В. В. Рибальченко, В. П. Коновал, М. Є. Хом'як, Г. І. Шевченко. – К.: КНУТД, –2008. – 320 с.
14. Daniels Richard. Физические свойства кож в поперечном направлении и по всей площади. The physical properties across a side and the throughout a pack of leather / Daniels Richard // World leather. – 2008. – 21, № 4. – р. 37–40.
15. Справочник кожевника (сырье и материалы) / [Р. Я. Афанасьева, Н. С. Афонская, М. М. Бернштейн и др.]: под ред. К.М. Зурабяна. –М.: Легкая и пищевая промышленность, –1984. –383с.