

ДАНИЛКОВИЧ АНАТОЛІЙ

Київський національний університет технологій та дизайн

<https://orcid.org/0000-0002-5707-0419>e-mail: ag101@ukr.net**ОХМАТ ОЛЕНА**

Київський національний університет технологій та дизайн

<https://orcid.org/0000-0003-0927-8706>e-mail: oxmat.ou@knuutd.edu.ua

ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСУ ДОДУБЛЮВАННЯ ШКІРЯНОГО НАПІВФАБРИКАТУ

Досліджено процес додублювання напівфабрикату хромового дублення, отриманого з сировини великої розатої худоби після двоїння на товщину 1,2–1,4 мм. Визначено колоїдно-хімічні властивості – поверхневий натяг водних розчинів алкілкарбоксиетаноламінів (АКЕА), фізико-хімічні властивості метилбутилакрилатних плівок, модифікованих АКЕА. Встановлені оптимальні мольні співвідношення АКЕА / Cr₂O₃ відповідно для нафтових і жирних кислот 0,5–0,6 / 1,0 та 1,0–1,2 / 1,0. Розроблена АКЕА-технологія додублювання напівфабрикату хромового дублення дає змогу досягти високого відпрацювання сполук хрому і отримати напівфабрикат з вищою гідротермічною стійкістю порівняно з промисловою технологією. Реалізація розробленої технології у виробничих умовах не передбачає переоснащення шкіряного підприємства додатковим обладнанням. Розроблена технологія забезпечує отримання додубленого напівфабрикату для виготовлення еластичної шкіри і може бути визначена як екологічно орієнтована.

Ключові слова: напівфабрикат хромового дублення, додублювання, алкілкарбоксиетаноламіни, витрати сполук хрому, фізико-хімічні властивості, оснащення підприємства.

DANYLKOYCH ANATOLII, OKHMAT OLENA

Kyiv National University of Technologies and Design

IMPROVING THE ENVIRONMENTAL EFFICIENCY OF THE RETAINING PROCESS OF A LEATHER SEMI-FINISHED PRODUCT

The study aims to improve the environmental efficiency of the tanning stage in the production of elastic leather using alkyl carboxyethanolamines. To investigate the interaction of derma collagen with basic chromium sulfate in the presence of alkylcarboxyethanolamines (ACEA), a double semi-finished product with a thickness of 2.4–2.8 mm after liming was used. The chromium-tanned semi-finished product was further tanned on the initial semi-finished product (heavy beef) after doubling to a thickness of 1.2–1.4 mm, also in the presence of ACEA reagents.

The paper investigates the colloidal and chemical properties of the tanning technology for a chrome-tanned semi-finished product using ACEA to obtain an elastic leather material. The surface activity of aqueous solutions of ACEA was determined. In this case, fatty acid surfactants exhibited higher molecular activity compared to naphthenic acid surfactants. The plasticizing effect of the methyl butyl acrylate composition, which includes ACEAs, was found to be similar to the effect obtained in determining the surface tension of their aqueous solutions. The concentration effect of ACEA on the interaction of chromium compounds with derma collagen was also investigated. Effective interaction of chromium compounds with derma collagen in the presence of ACEA was established. The optimal molar ratios of ACEA/Cr₂O₃ for naphthenic and fatty acids were found to be 0.5–0.6/1.0 and 1.0–1.2/1.0, respectively. At the same time, a high degree of absorption of chromium compounds by derma collagen was achieved for ACEA of fatty and naphthenic acids, reaching 94.0% and 92.0% Cr₂O₃, respectively, with a more uniform distribution of chromium compounds in the volume of the semi-finished product when using ACEA of naphthenic acids, with a uniformity coefficient of 0.92. The developed ACEA technology for the additional tanning of chrome-tanned semi-finished products ensures the production of a semi-finished product with higher hydrothermal resistance by 7–8°C compared to industrial tanning technology. At the same time, the consumption of chromium compounds is reduced by 40%, and their residue in the waste solution is reduced by 3.7–4.6 times. The resulting semi-finished product meets the requirements of the international standard ISO 5433:2022, and the developed technology for the additional tanning of chrome-tanned semi-finished products can be considered environmentally friendly. The implementation of the developed technology does not necessitate the re-equipping of the leather enterprise with additional equipment. For the practical implementation of the retanning process in industrial conditions, the use of a suspended drum made of stainless steel or polypropylene is recommended.

Keywords: chrome-tanned semi-finished product, retanning, alkylcarboxyethanolamines, chromium compound consumption, physical and chemical properties, equipment of the enterprise.

Стаття надійшла до редакції / Received 08.05.2025

Прийнята до друку / Accepted 06.06.2025

Постановка проблеми

В останні роки особлива увага приділяється екологічним аспектам технологій виробництва різноманітних матеріалів, а також їх шкідливому впливу на людину. У цьому відношенні технологія виробництва шкіри, яка передбачає використання значних витрат хімічних реагентів, у тому числі сполук важких металів, відзначається багатостадійністю і тривалістю, привертає значну увагу. Слід зазначити, що такі сполуки відзначаються високою стабільною техногенністю як у самому виробництві, так і в оточуючому довкіллі, зокрема у виді стічних вод, незважаючи на зменшення витрат води шкіряного виробництва у ресурсоощадних технологіях на 13,0–38,0 % [1].

Відомо, що шкіряна промисловість світу щорічно використовує 65 тис. тон сполук хрому, з яких лише 30,7 % залишається у шкіряних матеріалах, а 38,5 % потрапляє у відпрацьовані стоки [2]. Серед сполук хрому найвищою токсичністю відзначаються сполуки хрому (VI) [3], яких у робочій зоні шкіряного виробництва в

100 раз менше порівняно зі сполуками хрому (III) [4] при їх допустимій концентрації 1 мг/м^3 . При цьому допустимий вміст сполук хрому (VI) в атмосфері повітря складає $0,0015 \text{ мг/м}^3$. При перевищенні цих показників можуть виникати у людини захворювання дихальних шляхів, шлунково-кишкового тракту, тощо [5]. Для підвищення екологічної безпеки шкіряного виробництва [6] необхідний пошук ефективних реагентів, які могли б забезпечувати зменшення витрат сполук хрому на різних технологічних стадіях виробництва чи їх повну заміну. Водночас необхідні розробки оптимізаційних рішень технологічних процесів при формуванні шкіряних матеріалів широкого асортименту.

Аналіз останніх публікацій

Екологічні аспекти технологій шкіряного виробництва обумовлені, в першу чергу, ефективним використанням хімічних реагентів при зменшенні їх витрат та заміні. Так авторами роботи [7] у післядубильних процесах формування шкіри з сировини великої рогатої худоби рекомендовані композиційні сполуки на основі високодисперсних алюмосилікатів. Результатом їх використання є підвищення виходу об'єму і площі шкіри при економії сполук хрому у післядубильних процесах. Використання похідних малеїнової кислоти дало можливість скоротити витрати сполук хрому на 25 % [8] при підвищенні ефективності їх використання на 28 %. Авторами робіт [9, 10] розроблена технологія комбінованого дублення з використанням різних структуруючих реагентів одночасно чи у певній послідовності. Це дало змогу отримати лимарно-сідельні шкіри з гідротермічною стійкістю 115°C , необхідними пружно-пластичними показниками, зменшенням у 1,5–2,0 рази витрат сполук хрому при 90 % їх відпрацюванні.

Застосування алюмосилікатів на різних стадіях шкіряного виробництва [11] дало можливість отримати шкіри з підвищеним комплексом фізико-механічних властивостей. При цьому скорочуються витрати сполук хрому. Водночас підвищується екологічність стічних вод шкіряних підприємств. Ефективність використання сполук хрому при обробленні напівфабрикату хромового дублення встановлена при застосуванні нанотехнологій [12], які підвищують характеристики шкіри і екологічну безпеку виробництва. При цьому розглядаються потенційні ризики шкіряного виробництва для здоров'я людини. Авторами роботи [13] досліджено умови синтезу нанокompозиту монтморилоніт/акриловий полімер і процес дублення шкіряного напівфабрикату з його використанням. Технологія забезпечує підвищення гідротермічної стійкості шкіри на 17°C зі зменшенням витрат сполук хрому на 75 % порівняно зі шкірою дубленою сполуками хрому та підвищення фізико-механічних показників шкіри за винятком еластичності. Дисперсії монтморилоніту ефективно використовуються при виготовленні поліфункціональних шкіряних матеріалів широкого асортименту [14, 15]. Ефективність використання органо-мінеральних композитів на основі монтморилоніту і лігносульфонату натрію дало можливість зменшити витрати танідів та синтинів при додублюванні шкіряного напівфабрикату хромового дублення і підвищити ефективність виготовлення шкіряного матеріалу. У роботі [16] для підвищення екологічної ефективності виробництва шкіряних матеріалів використано монтморилоніт сумісно з основними сполуками хрому. При цьому підвищується ефективність зв'язування сполук хрому з колагеном на 40 %, зменшується їх вміст у відпрацьованих розчинах на 14 % при економії основних сполук хрому на 16,7 %.

Отже, аналіз літературних джерел свідчить, що для зменшення техногенності технології виготовлення шкіри використовується широкий асортимент хімічних сполук, в тому числі високодисперсних алюмосилікатних композицій як окремо, так і сумісно зі сполуками хрому. Скорочення витрат сполук хрому є одним із перспективних напрямків досліджень при розробленні нових екологічно спрямованих, ресурсоощадних технологій виробництва шкіряних матеріалів широкого асортименту.

Метою дослідження є підвищення екологічної ефективності стадії додублювання у виробництві еластичної шкіри з використанням алкілкарбоксиетаноламінів. При цьому реалізовані наступні задачі:

- дослідження поверхнево-активних властивостей алкілкарбоксиетаноламінів моноетаноламіну і жирних та нафтових кислот;
- дослідження фізико-механічних властивостей поліакрилових плівок, модифікованих алкілкарбоксиетаноламінами;
- дослідження взаємодії колагену дерми зі сполуками хрому і алкілкарбоксиетаноламінами;
- визначення фізико-хімічних властивостей напівфабрикату, додубленого основним сульфатом хрому в присутності алкілкарбоксиетаноламінів.

Виклад основного матеріалу

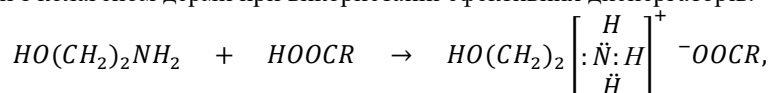
Дослідження взаємодії колагену дерми з основним сульфатом хрому в присутності алкілкарбоксиетаноламінів (АКЕА) проведено на двоєному напівфабрикаті товщиною 2,4–2,8 мм після зоління з наступним незолюванням та м'якшенням. Співвідношення вода : напівфабрикат складало 1:1 при витратах основного сульфату хрому (ОСХ) в розрахунку на Cr_2O_3 1,8 % маси зеленого напівфабрикату. Додублювання напівфабрикату хромового дублення товщиною 1,2–1,4 мм, отриманого з сировини великої рогатої худоби – ялівки важкої масою 26 кг, проводили також у присутності реагентів АКЕА. Використаний ОСХ $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ (ТУ 645РК5604173ОАО-001-2001) характеризувався основністю 38–42 %, вмістом оксиду хрому (III) 25,4 % і молекулярною масою 498. АКЕА моноетаноламіну і кислот жирних олій фракції C_{7-9} (ЖК) та нафтових газово-газойлевої фракції (НК) мали вміст 28,3 % поліциклічних кислот, йодне число 3,0–3,5 г йоду/100 г і середню молекулярну масу 244. Синтез АКЕА ЖК і НК при 2–3 моль % надлишку моноетаноламіну проводили протягом 2 год, що забезпечувало отримання реагентів з рН 8–9. При цьому температура реакційної маси не

повинна була перевищувати 80–90 °С. Вихід АКЕА ЖК і НК відповідно складав 97,5 % і 96,0 %. Отримані реагенти агрегативно та кінетично стійкі до рН 2,0 і мали кислотні числа відповідно, мг KOH/g : 370–410 та 230–260. Середні молекулярні маси АКЕА ЖК і НК відповідно складали 205 та 280, а рН розчинів концентрацією 0,04 моль/дм³ – 8,7 та 8,9. При подублюванні шкіряного матеріалу використано також стирольний акриловий полімер Syntan SMA678 фірми Smit Wet End для зміцнення лицьової поверхні з витратою 1,5 %.

Визначення поверхневого натягу водних розчинів АКЕА ЖК і НК виконано методом відриву кільця на приладі Дю-Нуї за температури 20 °С. Плівки модифікованого акрилового полімеру АКЕА ЖК і НК формували товщиною 180±20 мм на поліетиленовій основі у спеціальних розбірних кюветах. Температуру склування отриманих плівок визначали на скануючому мікрокалориметрі в інтервалі температур –100 – +150 °С при підвищенні температури 2 °С/хв. Дослідження сорбції ОСХ визначали по різниці вихідної і залишкової концентрації Cr_2O_3 у технологічному розчині. Для визначення пористості напівфабрикату для фіксації його структури у обводненому стані проведено спиртово-ефірне оброблення отриманих зразків. Фізико-механічні випробовування плівок виконано на розривній машині РМУ-0,05-1 при їх деформуванні зі швидкістю 50 мм/хв. Фізико-хімічні й технологічні властивості шкіряного напівфабрикату визначали за традиційними методиками [17]. Для встановлення фізико-механічних властивостей шкіряного напівфабрикату використано розривну машину РТ-250М при швидкості деформування зразків 90 мм/хв та прилад ПЖУ-12М. Перед дослідженнями зразки стандартизували за нормальних умов.

В процесі перетворення сировини у шкіряний матеріал відбуваються глибокі структурні зміни колагену дерми, пов'язані з підвищенням хімічної активності її елементів аж до поліпептидних ланцюгів. При цьому широкий спектр взаємодій між колагеном і технологічними реагентами вимагає використання спеціальних хімічних реагентів на кожній стадії отримання шкіряного матеріалу.

В процесі подублювання напівфабрикату хромового дублення додатково формується структура дерми і зменшується його тягучість порівняно з дубленням. При цьому ущільнюється поверхневий шар напівфабрикату, який готується до вакуумного сушіння і шліфування. Це досягається крім застосування сполук хрому додаванням комплексу хімічних реагентів різного хімічного складу переважно імпортного виробництва. При розробленні нових технологій основною задачею є зменшення витрат сполук хрому при подублюванні, підвищення їх зв'язування та зниження вмісту у відпрацьованих розчинах. Рази з тим слід зауважити, що напівфабрикат хромового дублення, подублений комплексними сполуками хрому, має підвищену тягучість, особливо в периферійних ділянках, і низьку шліфуємість, тому його після подублювання основними сполуками хрому необхідно додатково обробляти органічними дубителями. Отже, зменшення витрат сполук хрому при реалізації процесу подублювання можна досягти завдяки підвищенню їх дифузійної здатності та взаємодії з колагеном дерми при використанні ефективних диспергаторів.



Для забезпечення ефективної дифузії сполук хрому в об'єм дерми напівфабрикату хромового дублення використано АКЕА ЖК і НК, які легко дисоціюють на катіони моноетаноламіну і аніони кислоти. При цьому відбувається приєднання протонів кислоти до атомів азоту з утворенням ненасичених йонних зв'язків внаслідок неспарених електронів за схемою:

де R – радикал фракції C_{7-9} ЖК чи гасово-газойлевої фракції НК.

Результати дослідження впливу концентрації АКЕА на поверхневий натяг σ їх водних розчинів наведений в таблиці 1.

Таблиця 1

Поверхневий натяг розчинів АКЕА різної концентрації		
Концентрація АКЕА, 10 ⁻³ %	σ АКЕА, мН/м	
	ЖК	НК
0,316	74,0	73,0
1,0	69,0	72,0
3,16	55,0	65,0
10,0	50,0	60,0
31,6	45,0	56,0
100,0	40,0	48,0
316,0	33,0	42,0

З наведених даних видно, що зі збільшенням концентрації АКЕА σ розчинів монотонно знижується. У меншій мірі цей ефект виявляється у випадку АКЕА НК. За практично рівних початкових значень σ АКЕА ЖК і НК спостерігається максимальне зниження σ для реагенту ЖК. Отже, АКЕА ЖК і НК виявляють поверхнево-активні властивості, але більшу активність проявляє реагент АКЕА ЖК.

Поверхнева активність АКЕА ЖК і НК виявляється в активному впливі на мобільність елементів структури полімерів при їх деформуванні та фізико-механічні властивості. В таблиці 2 наведені результати

дослідження впливу концентрації АКЕА на фізико-механічні властивості акрилових плівок, отримані з дисперсії метилбутилакрилату з вмістом сухого залишку (СЗ) 38,9 % і рН 6,6.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості модифікованих поліакрилових плівок

Показник	Поліакрилова плівка						
	вихідна	модифікована АКЕА					
		ЖК, % СЗ			НК, % СЗ		
		2,5	5,0	10,0	2,5	5,0	10,0
Модуль еластичності σ_{100} , МПа при 20 °С	0,90	0,80	0,75	0,60	0,85	0,82	0,80
Границя міцності при розриванні σ_p , МПа	3,5	3,2	3,3	3,1	3,2	2,8	2,7
Подовження при розриванні ε_p , 10 ³ %	1,08	1,20	1,34	1,25	1,15	1,26	1,38
Температура склування T_c , °С	- 8,0	—	—	- 30,5	—	—	- 23,5

Максимальний ефект модифікації проявляється при додаванні 10 % АКЕА. При цьому ефективніший вплив на структуру модифікованих акрилових плівок виявляє АКЕА ЖК згідно зі зниженням σ_{100} і T_c відповідно для АКЕА ЖК та НК на 33 і 11 % та 73 і 66 %. Це можна пояснити наявністю у структурі полімеру активних груп, здатних до утворення додаткових зв'язків з АКЕА. Отже, результати проведеного дослідження свідчать про пластифікуючу дію на полімер АКЕА ЖК і НК при більшій ефективності реагенту АКЕА ЖК.

Вплив поліфункціональності АКЕА на взаємодію сполук хрому з колагеном дерми виявляється на зміні фізико-хімічних властивостей незолоного-м'якшеного напівфабрикату при комплексному дослідженні (таблиця 3). З таблиці видно, що сорбція основного сульфату хрому (ОСХ) змінюється екстремально зі зміною концентрації АКЕА і досягає максимального значення при концентрації відповідно для АКЕА НК та ЖК 24 і 35 г/дм³. При цьому максимальна величина сорбції ОСХ підвищується на 27,0 та 24,0 % порівняно з немодифікованим колагеном. Отже, дещо вищу активність взаємодії ОСХ проявляє з колагеном модифікованим АКЕА ЖК, але при більшій його витраті на 45,8 % порівняно з АКЕА НК.

Таблиця 3

Результати взаємодії колагену дерми з сполуками хрому в присутності АКЕА

Концентрація АКЕА, г/дм ³	Сорбція ОСХ, % Cr_2O_3	Масова частка Cr_2O_3 в напівфабрикаті, %	α	T_{sc} колагену дерми, °С, після обробки	
				АКЕА	ОСХ
0,0	74,0	4,0	0,43	64,0	87,0
ЖК 13,0	82,0	4,5	0,68	63,0	98,0
24,0	88,0	4,8	0,85	62,0	112,0
35,0	94,0	5,1	0,89	61,0	117,0
46,0	87,0	4,6	0,83	60,0	109,0
НК 13,0	86,0	4,7	0,71	63,0	102,0
24,0	92,0	5,0	0,92	62,0	118,0
35,0	89,0	4,8	0,87	61,0	109,0
46,0	83,0	4,4	0,81	59,0	106,0

Аналогічно сорбції ОСХ колагеном змінюється його вміст в напівфабрикаті. При цьому рівномірність розподілу сполук хрому в об'ємі напівфабрикату за шарами збільшується з підвищенням їх сорбції і відповідно коефіцієнт рівномірності α досягає максимальних значень 0,89 та 0,92 для АКЕА НК і ЖК. Це забезпечує отримання напівфабрикату з гідротермічною стійкістю T_{sc} 118 і 117 °С. Суттєве підвищення гідротермічної стійкості колагену можна пояснити взаємодією АКЕА з сполуками хрому на першій стадії структурування колагену, що забезпечує зниження їх активності й дифузію у об'єм колагену. На другій стадії структурування колагену проявляється внутрішньосферний трансвплив АКЕА, що взаємодіють з атомом хрому, і це сприяє заміні молекули води, розташованій у трансположенні, йонізованою карбоксильною групою колагену. Отже, АКЕА ЖК і НК забезпечують активну взаємодію ОСХ з колагеном дерми при мольних співвідношеннях АКЕА НК / Cr_2O_3 та ЖК / Cr_2O_3 відповідно 0,5–0,6 / 1,0 і 1,0–1,2 / 1,0.

За АКЕА-технологією напівфабрикат перед подублюванням сполуками хрому промивали розчином, % маси напівфабрикату: вода температурою 30 °С – 200; мурашина кислота – 0,2; АКЕА ЖК чи НК – 0,2 упродовж 1,0 години. Процес виконується у барабані об'ємом 10,0 дм³. Це дає змогу у більшій мірі видалити з напівфабрикату нейтральні солі, підвищити його температуру й отримати рівномірно обводнений напівфабрикат. Після зливання відпрацьованого розчину у барабан заливають, мас. %: воду з температурою 30 °С – 150 і мурашину кислоту – 0,3; а через 10 хв додають малеїновий полімер syntan SMA678 – 1,5. Через 25 хв у реакційну суміш вводять 0,5 % АКЕА НК чи 1,0 % ЖК. Після 10–15 хв оброблення додають ОСХ основністю 38–42 % в розрахунку на Cr_2O_3 – 1,0 % і після 1,5 год обертання барабана підвищують основність сполук хрому форміатом натрію 0,5–0,7 % упродовж 30–40 хв. Потім подублювання напівфабрикату

продовжують у нерухомому барабані упродовж 3 год., з періодичним перемішуванням упродовж 5 хвилин кожної години. Завершували додублювання напівфабрикату контролем рН відпрацьованого розчину, який має бути 4,5–4,8 при зелено-синьому забарвленні розрізу напівфабрикату. Контрольною була технологія Баришевського заводу, в якій при промиванні напівфабрикату передбачено використання поверхнево-активної речовини Терапекс фірми Smit Wet End з витратою 0,2 %. Крім того в процесі додублювання перед додаванням в робочий розчин сполук хрому як пластифікуючий реагент використовується 65 % сульфований рибаційний жир Sulphiol HF 377 при його витраті 1,0 %.

В процесі додублювання відбувається подальше формування структури напівфабрикату основними сполуками хрому. Результати дослідження фізико-хімічних властивостей додубленого напівфабрикату наведені в таблиці 4.

Таблиця 4

Фізико-хімічні характеристики процесу додублювання напівфабрикату хромового дублення комплексними сполуками хрому

Показник	Двоєний напівфабрикат	Додублений напівфабрикат		
		з участю АКЕА		за промисловою технологією
		ЖК	НК	
Температура гідротермічної стійкості, °C	97	117	118	110
Витрати, % маси напівфабрикату: пластифікатор	–	1,2	0,6	1,0
– сполук хрому	1,8	1,2	1,2	2,0
Вміст Cr_2O_3 у напівфабрикаті, %	3,1	4,6	4,5	4,9
– у відпрацьованому розчині, %	–	8,0	10,0	37,0
Пористість напівфабрикату, %	55,7	54,6	54,0	52,0

З наведених даних видно, що в процесі додублювання напівфабрикату за участю АКЕА спостерігається підвищення температури зварювання порівняно з двоєним після дублення і промисловим напівфабрикатом на 20,0 °C і 7,0 °C відповідно. При цьому в процесі додублювання напівфабрикату ефективно використовуються сполуки хрому за розробленою технологією. Про це свідчить менш ефективне використання сполук хрому при реалізації промислової технології. Суттєво ефективніше використання сполук хрому в АКЕА-технології додублювання обумовлює практично однаковий вміст Cr_2O_3 в напівфабрикаті при збільшеній його витраті на 67,0 % за промисловою технологією. Разом з тим, зразки отримані за розробленою і промисловою технологіями характеризуються практично однаковою пористістю. Ці ефекти можуть бути обумовлені, в першу чергу, можливим переходом від діадерних хромколагенових комплексів до тетра- і поліадерних комплексів та зміні щільності упаковки елементів структури колагену дерми при застосуванні АКЕА-технології в процесі додублювання напівфабрикату.

Отже, розроблена АКЕА-технологія додублювання напівфабрикату хромового дублення переважає промислову за ефективністю використання сполук хрому за менших їх витрат, скорочення тривалості процесу додублювання порівняно з промисловою технологією. При цьому отриманий напівфабрикат характеризується підвищеною гідротермічною стійкістю та задовільною пористістю для отримання еластичного шкіряного матеріалу. Зважаючи на те, що для практичної реалізації розробленої АКЕА-технології не передбачено застосування специфічного технологічного обладнання, у промислових умовах при переході від лабораторного обладнання до виробничого не виникне ускладнень. Лабораторний барабан об'ємом 10,0 дм³, використаний в експериментальних дослідженнях, при масштабуванні технології може бути ефективно замінений високотехнологічними підвісними барабанами, виготовленими з деревини, багатошарового пропілену або нержавіючої сталі [18–20]. Система автоматичної подачі хімічних матеріалів підвісного барабану забезпечить необхідну послідовність обробки напівфабрикату під час додублювання, система контролю – відслідковування рівня рН та температури проведення процесу, конструктивні особливості бочки підвісного барабану – швидку та рівномірну дифузію хімічних матеріалів у структуру дерми і відповідно, мінімізацію їх у стічних водах. За комплексом отриманих ефектів при реалізації АКЕА-технологію можна вважати екологічно орієнтованою.

Висновки

Досліджено колоїдно-хімічні властивості технології додублювання напівфабрикату хромового дублення з використанням алкілкарбокситаноламінів для отримання еластичного шкіряного матеріалу. Визначено поверхневу активність водних розчинів АКЕА. При цьому АКЕА жирних кислот порівняно з АКЕА нафтових кислот характеризуються підвищеною активністю молекул. На метилбутилакрилатній композиції включаючи АКЕА встановлено їх пластифікуючу дію за аналогічного ефекту, отриманого при визначенні поверхневого натягу їх водних розчинів. Досліджено концентраційний вплив АКЕА на взаємодію сполук хрому з колагеном дерми. Встановлено ефективну взаємодію сполук хрому з колагеном дерми в присутності АКЕА. При цьому встановлені оптимальні мольні співвідношення АКЕА / Cr_2O_3 відповідно для нафтових і жирних кислот 0,5–0,6 / 1,0 та 1,0–1,2 / 1,0. Водночас досягнуто високий ступінь поглинання колагеном дерми сполук хрому для АКЕА жирних і нафтових кислот відповідно 92,0 та 90,0 % Cr_2O_3 за

більш рівномірного розподілу сполук хрому в об'ємі напівфабрикату при використанні АКЕА нафтових кислот з коефіцієнтом рівномірності 0,92. Розроблена АКЕА-технологія подублювання напівфабрикату хромового дублення забезпечує отримання напівфабрикату з вищою гідротермічною стійкістю на 7–8 °С порівняно з промисловою технологією подублювання. При цьому зменшуються витрати сполук хрому на 40 %, а їх залишок у відпрацьованому розчині у 3,7–4,6 рази. Отриманий напівфабрикат відповідає вимогам міжнародного стандарту ISO 5433:2022, а розроблену технологію подублювання напівфабрикату хромового дублення можна вважати екологічно орієнтованою.

Література

1. Buljan, J., Reich, G., & Ludvik, J. (2000). *Mass balance in leather processing*. Retrieved from https://www.ilifo.org/images/Mass_balance.pdf
2. Потебенко, О. А., Охмат, О. А., & Паламар, В. А. (2016). Шляхи підвищення екологічності процесу хромового дублення у виробництві натуральної шкіри. *Науковий вісник Мукачівського державного університету*, (21), 32–37.
3. Бандман, А. Л., Гудзовський, Г. А., Дубейковська, Л. С., та ін. (1989). *Шкідливі хімічні речовини. Неорганічні з'єднання V–VIII груп* (В. А. Філов, ред.). Львів: Хімія.
4. Андреєва, О. А., Охмат, О. А., & Мокроусова, О. Р. (2018). Інноваційні підходи підвищення екологічності виробництва шкір. *Вісник ХНУ*, (5), 221–227.
5. Renhwoldt, R., & Lacko, L. (1973). The acute toxicity of some heavy metal ions toward benthic organisms. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 10, 291–294.
6. Cavington, A. (1989). New tannages for the new millennium. *Journal of the American Leather Chemists Association (JALCA)*, 93, 168–183.
7. Мокроусова, О. Р., Ковтуненко, О. В., & Касьян, Е. Є. (2012). Екологічно безпечні матеріали для шкіряного виробництва. *Екологічна безпека*, (2), 93–97.
8. Майстренко, Л. А., Андреєва, О. А., & Коляда, М. К. (2013). Дослідження процесу хромового дублення із застосуванням полімерного матеріалу – похідної малеїнової кислоти. *Вісник ХНУТД*, (4), 1–11.
9. Плавач, В. П., Ковтуненко, О. В., & Каташинський, А. С. (2008). Застосування сполук фосфонію для комбінованого дублення шкір. *Вісник ХНУТД*, (6), 41–47.
10. Плавач, В. П., Ковтуненко, О. В., & Каташинський, А. С. (2008). Застосування хітозану у виробництві шкір. Удосконалення процесу хромового дублення. *Вісник ХНУТД*, (6), 41–47.
11. Zhao, Y. T., & Wang, X. C. (2007). Chinese developments in chrome-free and low-chrome tanning materials. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists (JSLTC)*, 91, 246–251.
12. Chen, Y., Fan, H., & Shi, B. (2011). Nanotechnologies for leather manufacturing: A review. *Journal of the American Leather Chemists Association (JALCA)*, 106(8), 260–273.
13. Bao, Y., Ma, J.-Z., & Wang, Y.-L. (2009). Preparation of acrylic resin/montmorillonite nanocomposite for leather tanning agent. *Journal of the American Leather Chemists Association (JALCA)*, 104(10), 352–358.
14. Мокроусова, О. Р. (2009). Технологічні особливості застосування ОМС у рідинному оздобленні шкір. *Вісник ХНУТД*, (1), 34–40.
15. Marukhlenko, M. O., Palamar, V. A., & Mokrousova, O. R. (2016). Stabilizing derma collagen structure with modified dispersions of montmorillonite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 111(1), 1–8. DOI 10.1088/1757-899X/111/1/012023
16. Паламар, В. А., Марухленко, М. О., & Мокроусова, О. Р. (2015). Застосування хром-модифікованих дисперсій монтморионіту для стабілізації колагенової структури дерми. *Східно-Європейський журнал передових технологій*, (3), 36–42. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.44238
17. Данилкович, А. Г. (2006). *Практикум з хімії і технології шкіри та хутра* (2-е вид., перероб. і доп.). Київ: Фенікс.
18. Hueni Group. *Drums*. Retrieved from <https://hueni.com/>
19. Olcina Group. *Drums and Paddles for all processes in the tannery*. Retrieved from <https://www.olcinagroup.com/>
20. ITALPROGETTI Spa. *Products*. Retrieved from <https://tannery.italprogetti.it/en/>

References

1. Buljan, J., Reich, G., & Ludvik, J. (2000). *Mass balance in leather processing*. Retrieved from https://www.ilifo.org/images/Mass_balance.pdf
2. Potebenko, O. A., Okhmat, O. A., & Palamar, V. A. (2016). Shliakhy pidvyshchennia ekolohichnosti protsesu khromovoho dublennia u vyrobnytstvi naturalnoi shkiry. *Naukovyi visnyk Mukachivskoho derzhavnoho universytetu*, 21(16), 32–37.
3. Bandman, A. L., Hudzovskyi, H. A., Dubeikovsky, L. S., et al. (1989). *Shkidlyvi khimichni rehovyny. Neorhanichni ziednannia V–VIII hrup* (V. A. Filov, Ed.). Lviv: Khimiiia.
4. Andreieva, O. A., Okhmat, O. A., & Mokrousova, O. R. (2018). Innovatsiini pidkhydy pidvyshchennia ekolohichnosti vyrobnytstva shkir. *Visnyk KhNU*, 5(265), 221–227.
5. Renhwoldt, R., & Lacko, L. (1973). The acute toxicity of some heavy metal ions toward benthic organisms. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 10, 291–294.
6. Cavington, A. (1989). New tannages for the new millennium. *Journal of the American Leather Chemists Association (JALCA)*, 93, 168–183.

7. Mokrousova, O. R., Kovtunenکو, O. V., & Kasian, E. Ye. (2012). Ekolohichno bezpechni materialy dlia shkirianoho vyrobnytstva. *Ekolohichna bezpeka*, (2), 93–97.
8. Maistrenko, L. A., Andreieva, O. A., & Koliada, M. K. (2013). Doslidzhennia protsesu khromovoho dublennia iz zastosuvanniam polimernoho materialu – pokhidnoi maleinovoі kysloty. *Visnyk KNUVD*, (4), 1–11.
9. Plavan, V. P., Kovtunenکو, O. V., & Katashynskyi, A. S. (2008). Zastosuvannia spoluk fosfoniiu dlia kombinovanoho dublennia shkir. *Visnyk KNUVD*, (6), 41–47.
10. Plavan, V. P., Kovtunenکو, O. V., & Katashynskyi, A. S. (2008). Zastosuvannia khitozanu u vyrobnytstvi shkir. Udoslkonalennia protsesu khromovoho dublennia. *Visnyk KNUVD*, (6), 41–47.
11. Zhao, Y. T., & Wang, X. C. (2007). Chinese developments in chrome-free and low-chrome tanning materials. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists (JSLTC)*, 91, 246–251.
12. Chen, Y., Fan, H., & Shi, B. (2011). Nanotechnologies for leather manufacturing: A review. *Journal of the American Leather Chemists Association (JALCA)*, 106(8), 260–273.
13. Bao, Y., Ma, J.-Z., & Wang, Y.-L. (2009). Preparation of acrylic resin/montmorillonite nanocomposite for leather tanning agent. *Journal of the American Leather Chemists Association (JALCA)*, 104(10), 352–358.
14. Mokrousova, O. R. (2009). Tekhnolohichni osoblyvosti zastosuvannia OMS u ridynnomu ozdoblenni shkir. *Visnyk KNUVD*, (1), 34–40.
15. Marukhlenko, M. O., Palamar, V. A., & Mokrousova, O. R. (2016). Stabilizing derma collagen structure with modified dispersions of montmorillonite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 111(1), 1–8. DOI 10.1088/1757-899X/111/1/012023
16. Palamar, V. A., Marukhlenko, M. O., & Mokrousova, O. R. (2015). Zastosuvannia khrom-modyfikovanykh dyspersii montmorylonitu dlia stabilizatsii kolahenovoі struktury dermy. *Skhidno-Yevropeyskyi zhurnal peredovykh tekhnolohii*, (3), 36–42. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.44238
17. Danylkovich, A. H. (2006). *Praktykum z khimii i tekhnolohii shkiry ta khutra* (2nd ed., rev. and enl.). Kyiv: Feniks.
18. Hueni Group. *Drums*. Retrieved from <https://hueni.com/>
19. Olcina Group. *Drums and Paddles for all processes in the tannery*. Retrieved from <https://www.olcinagroup.com/>
20. ITALPROGETTI Spa. *Products*. Retrieved from <https://tannery.italprogetti.it/en/>