

ЗАЄЦЬ АНТОНІНА

Київський національний університет технологій та дизайну

<https://orcid.org/0009-0006-9977-6109>e-mail: zaiets.antonina888@gmail.com

АНДРЕЄВА ОЛЬГА

Київський національний університет технологій та дизайну

<https://orcid.org/0000-0001-8374-2306>e-mail: wayfarer14@ukr.net

ОЦІНЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ МОЖЛИВОСТЕЙ СУЧАСНИХ ХІМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РІДИННОГО ОЗДОБЛЕННЯ ШКІРИ

Проаналізовано технологічні можливості сучасних комерційних хімічних матеріалів, призначених для рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату, у вигляді акрилового полімеру під час процесу додублювання-наповнювання, модифікованих жирів – під час емульсійного жирування. Встановлено покращення показників вмісту нез'язаного жиру, міцності та видовження для Красту дослідних груп порівняно з контрольною групою, для оброблення якої використали відомі реагенти. Одержані результати планується використати для відпрацювання параметрів технології рідинного оздоблення шкіри сучасного асортименту.

Ключові слова: рідинне оздоблення, хімічні матеріали, шкіряний напівфабрикат, шкіра

ZAIETS ANTONINA, ANDREYEVA OLGA
Kyiv National University of Technologies and Design

ASSESSMENT OF THE TECHNOLOGICAL CAPABILITIES OF MODERN CHEMICAL MATERIALS FOR LIQUID FINISHING OF LEATHER

Natural leather is a by-product of the meat industry, which turns into a valuable product that has high strength, stability, comfort, breathability and is considered one of the best products of the circular economy. In addition, less materials from non-renewable sources are used in leather production than in other industries, recycling of waste is practiced, which contributes to the protection of the environment and sustainable development of society. The choice of processing method, type of equipment and chemical materials is of great importance for the quality of leather and the ecological imperative of its manufacturing technology. At the same time, despite the progress of modern chemical technology, the leather industry constantly needs to find and introduce new, more effective means, which would not only be stable in their properties, available and compatible with the components of the «collagen-chemical material» system, but would also contribute the formation of this system in the direction of creating quality products while reducing the harmful load on the environment. The results of previous studies indicate the prospects of modified liquor materials and polymer compounds.

Taking into account the above, the technological capabilities of modern commercial chemical materials – modified fats of various origins and acrylic polymer – were analyzed by using them in the liquid decoration of semi-finished Wet-blue half skin. Using the methods of organoleptic assessment, chemical analysis, physico-mechanical tests and microscopy, the advantages of these materials compared to those known during retanning-filling and liquoring have been established. The improvement of the indicators of the content of unbound fat in the leather, the limit of tensile strength and elongation at a stress of 10 MPa was revealed. Good elastic-plastic properties and no difference between the strength of the test skins as a whole and their front layer indicate a more even distribution of materials in the structure of the dermis. This correlates with the results of microscopic studies and allows predicting an increase in area yield, that is, a more rational use of scarce leather raw materials. The results of the work will be used in further studies devoted to the optimization of the parameters of the technology of liquid finishing of natural leather.

Key words: liquid finishing, chemical materials, semi-finished product, leather

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Натуральна шкіра є побічним продуктом м'ясної промисловості, який перетворюється на цінний продукт, що має високу міцність, стабільність, комфортність, повітропроникність [1, 2] і вважається одним з кращих продуктів циркулярної економіки [3]. Крім того, у шкіряному виробництві використовується менше матеріалів з невідновлюваних джерел, ніж в інших галузях, практикується утилізація та перероблення відходів, що сприяє захисту навколишнього середовища та сталому розвитку суспільства [4].

Велике значення для якості шкіри та екологічного імперативу технології її виготовлення має вибір способу оброблення, виду обладнання та хімічних матеріалів. При цьому, незважаючи на прогрес сучасної хімічної технології, шкіряна промисловість постійно потребує пошуку та впровадження нових, більш ефективних хімічних матеріалів, які були б не лише стабільними за своїми властивостями, доступними та сумісними з компонентами системи «колаген-хімічний матеріал», а й сприяли б формуванню цієї системи у напрямку створення якісної продукції при зниженні шкідливого навантаження на довкілля.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій

Процеси жирування та додублювання-наповнення передбачені на заключних етапах рідинного оздоблення. Жирування полягає у введенні у вологу шкіру, переважно у водному середовищі, певної кількості жирувальних і змащувальних речовин для пом'якшення та пластифікації її волокнистої структури. Для цього найчастіше використовують натуральні (тваринні або рослинні) та синтетичні жири після модифікації (сульфатуванням, сульфитуванням, сульфуванням, окисненням, емульгуванням ультразвуком і т.і.) у вигляді водних емульсій. Отримані таким способом жирувальні реагенти мають високі показники, високу стабільність водної емульсії та стійкість до дії електролітів, надають шкірі гарних властивостей [5–8].

У процесі додублювання-наповнювання використовуються також різні види продуктів, що надають шкірі різних характеристик. На даний час широко використовуються полімерні сполуки, наприклад, акрилові смоли, які надають шкірі високу наповненість або щільність [2, 7–9]. Задіяні у вказаних процесах акрилові смоли зазвичай являють собою полімери з високою молекулярною масою, утворені дрібнішими повторюваними ланками – мономерами. Властивості, що надаються шкірі, багато в чому залежать від цих мономерів та молекулярної маси смоли. Найбільш поширеними мономерами є акрилова кислота, акрилонітрил, стирол та малеїнова кислота. Ці продукти зазвичай синтезуються шляхом полімеризації зі зростанням ланцюга, коли зростання полімеру відбувається за рахунок реакції полімеру з реакційною кінцевою групою [10]. На доречність вибору для рідинного оздоблення модифікованих жирувальних матеріалів та полімерних сполук вказують і результати попередніх публікацій [7, 8]. Тому дана робота є логічним продовженням пошукових досліджень нової серії хімічних матеріалів з встановлення основних фізико-хімічних властивостей та хімічної будови сполук, їх спорідненості з колагеном та іншими матеріалами [11–14].

Формулювання цілей статті

На основі викладеного метою дослідження було оцінювання технологічних можливостей сучасних хімічних матеріалів під час рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату Вет-блу. За об'єкт дослідження обрано процеси жирування та додублювання-наповнювання, предмет дослідження – параметри оздоблення та комерційні хімічні матеріали, застосування яких впливатиме на формування структури та властивостей дерми:

- Sulphiol EG 60 – жирувальний засіб на основі сульфатованих натуральних та синтетичних масел, активність 60 % (Smit & Zoon, Нідерланди);
- Synthol LC – лецитинвмісний жирувальний засіб на основі натуральних та синтетичних масел, сульфатованих тригліцеридів, активність 82 % (Smit & Zoon, Нідерланди);
- Sulphiol C – жирувальний засіб на основі жиру з морських риб, окиснених сульфатованих масел, активність 85 % (Smit & Zoon, Нідерланди);
- Provol BA – жирувальний засіб, суміш фосфоліпідів синтетичних жирів, активність 60 % (Zschimmer-Schwarz, Німеччина);
- Syntan RS 540 – аніонний акриловий полімер, сухий залишок 26 % (Smit & Zoon, Нідерланди).

У роботі застосовано такі методологічні прийоми, як порівняння та встановлення причинно-наслідкових зв'язків, а також методи органолептичного оцінювання, хімічного аналізу, фізико-механічних випробувань та мікроскопічного. Мікрофотографії перерізів зразків Красту отримано за допомогою комплексу цифрової мікроскопії – axioscope A1 (Carl Zeiss, Німеччина) із використанням камери axiocam icc5 (Carl Zeiss, Німеччина). Зрізи зразків шкіри товщиною 7 мкм виготовляли за допомогою кріотому. Для виявлення жирових включень та ядер одержані зрізи зафарбовували Суданом III з гематоксилином з подальшим фіксуванням та просвічуванням. В результаті проведених цих маніпуляцій жирові клітини зафарбовуються в оранжевий колір, ядра – в синій, волокна – у слабо-синій.

Виклад основного матеріалу

Технологічні можливості задіяних у роботі матеріалів оцінювали за їх впливом на перебіг технологічного процесу та властивості Красту – шкіри без покриття. Для цього виконали рідинне оздоблення струганого напівфабрикату Вет блу з півшкурка. Експеримент проводили за відомою методикою у лабораторних умовах на пристрої, який забезпечував механічний вплив на напівфабрикат шляхом постійного збовтування, у такій послідовності: нейтралізація - промивання - додублювання-наповнювання - жирування.

Дослідні групи 1-3 відрізнялись від контрольної групи 4 видом хімічних матеріалів (таблиця 1). Додублювання-наповнювання зразків контрольної групи проводили в присутності танідів квебрахо (марка «корона», активність 80 %), жирування – відомим жирувальним засобом Provol BA.

Таблиця 1

Умови оброблення напівфабрикату

Номер групи	Наповнювання-додублювання		Жирування	
	матеріал	витрата, %*	матеріал	витрата, %**
1	Syntan RS 540	2,0	Sulphiol EG 60	10,0
2	Syntan RS 540	2,0	Synthol LC	10,0
3	Syntan RS 540	2,0	Sulphiol C	10,0
4	Таніди квебрахо	4,0	Provol BA	10,0

* від маси напівфабрикату у перерахунку на сухий залишок полімеру;

** від маси напівфабрикату у перерахунку на активність жиру.

Ніяких відхилень під час оброблення шкіряного напівфабрикату не спостерігалось. Ступінь відпрацювання робочих розчинів був високий, одержані зразки шкіри без покриття (Красту) були незамащеними, з чистою лицьовою поверхнею. Дослідні зразки відрізнялись більш премним грифом і станом лицьової поверхні.

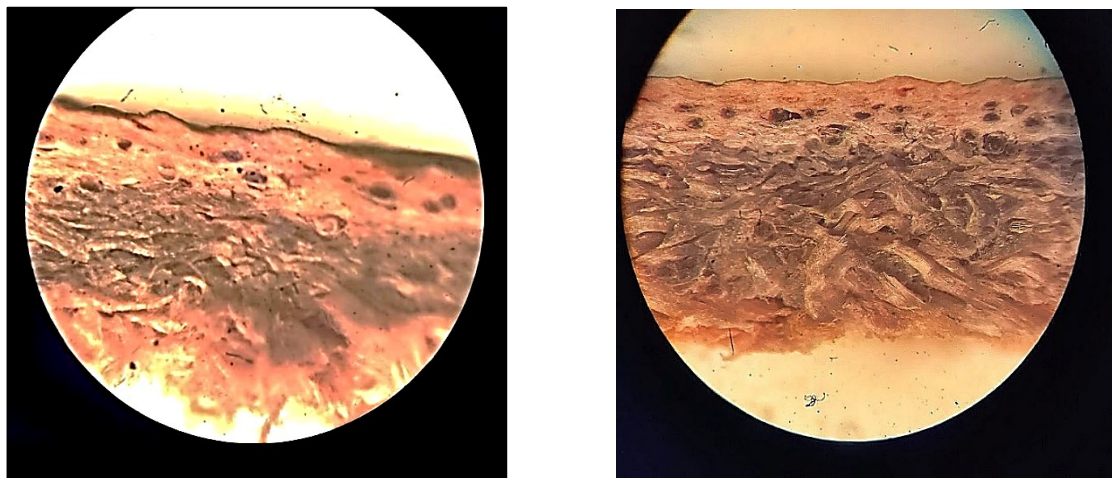
Показники Красту після сушіння та витягування наведено у таблиці 2, з якої видно, що зразки дослідних груп за своїми властивостями не поступаються зразкам контрольної групи, а у деяких випадках і перевершують їх. Так, має місце підвищення вмісту незв'язаного жиру (речовин, що екстрагуються органічними розчинниками) на 11,4-37,1 %, межі міцності при розтягу на 7,7-20,0 %, видовження при напруженні 10 МПа на 13,2-21,2 %. При цьому у контрольних зразках виявлено різницю між міцністю шкіри в цілому (при розриві) та міцністю її лицьового шару у 6,2 %, у той час як у дослідних групах така різниця відсутня. Це може свідчити про різний (більш рівномірний у випадку дослідних шкір) розподіл матеріалів у структурі дерми. Останнє цілком корелює з результатами мікроскопічних досліджень шкір: на рисунку 1 видно більш рівномірне й інтенсивне зафарбування перерізу зразка *дослідної групи 2* Суданом III з гематоксилином при виявленні присутності жиру у порівнянні зі зразком *контрольної групи 4*.

Таблиця 2

Результати хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань Красту

Назва показника	Значення показника			
	група 1	група 2	група 3	група 4
Масова частка, %:				
- вологи	14,6	15,0	14,3	15,2
- речовин, що екстрагуються органічними розчинниками ^x	4,2	4,8	3,9	3,5
- оксиду хрому ^x	4,6	4,4	4,5	4,3
Межа міцності при розтягу σ_p , 10 МПа	1,56	1,40	1,48	1,30
Навантаження при появі тріщин лицьового шару σ_l , 10 МПа	1,56	1,40	1,48	1,22
$\Delta = 100 \cdot [(\sigma_p - \sigma_l)/\sigma_p]$, %	–	–	–	6,15
Видовження при напруженні 10 МПа, %	34,9	32,9	32,6	28,8
Товщина, мм	1,05	1,09	1,04	1,08
Вагове намокання 2 год, %	124,1	117,0	101,6	114,8
Температура зварювання, °С	110	111	109	106

^x від маси напівфабрикату у перерахунку на абсолютно суху речовину.



а – дослідна група 2 (Syntan RS 540 + Synthol LC); б – контрольна група 4 (квєбрахо + Provol BA) (x14)
Рис. 1. Мікрофотографії зразків напівфабрикату Краст

Висновки з даного дослідження

Проведено оцінювання технологічних можливостей сучасних хімічних матеріалів у вигляді модифікованих жирів різного походження та акрилового полімеру шляхом їх використання під час рідинного оздоблення напівфабрикату Вет-блү з півшкурка. За допомогою методів органолептичного оцінювання, хімічного аналізу, фізико-механічних випробувань та мікроскопічного встановлено переваги використання цих матеріалів порівняно з відомими під час процесів додублювання-наповнювання та жирування. Так, виявлено покращення показників вмісту незв'язаного жиру у шкірі, межі міцності при розтягу та видовження при напруженні 10 МПа. Гарні пружно-пластичні властивості та відсутність різниці між міцністю дослідних шкір в цілому та їх лицьового шару вказують на більш рівномірний розподіл матеріалів у структурі дерми. Це корелює з результатами мікроскопічних досліджень і дозволяє прогнозувати підвищення виходу по площі, тобто більш раціональне використання дефіцитної шкіряної сировини.

Перспективи подальших досліджень

Одержані результати будуть використані у подальших дослідженнях, присвячених оптимізації параметрів технології рідинного оздоблення натуральної шкіри.

Література

1. Buljan J., Král I. The Framework for Sustainable Leather Manufacture. The Leather Working Group (LWG). Milton Keynes, 2019. 164 p. URL: https://leatherpanel.org/sites/default/files/publications-attachments/the_framework_for_sustainable_leather_manufacturing_2nd_edition_2019_f.pdf
2. Ballús O., Guix M., Baquero G., Bacardit A. Environmental impact of the life cycle of bio-based acrylic polymer for leather production. *Polymers*. 2023. Vol. 15, no. 5. P. 1318. <https://doi.org/10.3390/polym15051318>
3. Quijano G. Opening Address for the 115th ALCA Annual Convention. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2019. Vol. 2, no. 114. P. 244–255.
4. Cotance Informe Social y Medioambiental 2020. Bruxelles, 2020. URL: <https://www.euroleather.com/news/projects/>
5. Ramalingam S., Sahu B., Rao J.R. Hybrid nanoparticles emulsified vegetable oil as an environmentally friendly and sustainable leather fatliquoring agent. *Process Safety and Environmental Protection*. 2023. Vol. 179. P. 896–906. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.03.050>
6. Żarłok J., Śmiechowski K., Mucha K., Tęcza A. Research on application of flax and soya oil for leather fatliquoring. *Journal of Cleaner Production*. 2014. Vol. 65. P. 583–589.
7. Pervaya N.V., Andreeva O.A., Loshkareva I.I. Modern trends in improving the processes of liquid leather finishing. *Herald of Khmelnytsky National University. Series: Technical sciences*. 2019. No. 5 (277). P. 126–133.
8. Zayets A., Andreyeva O. Traditional approaches and the latest developments in the field of liquid finishing of natural leather. *Herald of Khmelnytsky National University. Series: Technical sciences*. 2023. No. 4 (323). P. 131–138. DOI: 10.31891/2307-5732-2023-323-4-131-137
9. Sathish B., Subramanian J., Raghava R., Fathima N. Deciphering the Role of Individual Retanning Agents on Physical Properties of Leathers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2019. 114 (3). P. 94–102. URL: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/1586>
10. Young R. J., Lovell P. A. *Introduction to Polymers*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 688 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781439894156>
11. Zayets A. V., Andreyeva O. A. Research of modern modified lubricating materials. Education for a sustainable future: ecological, technological, economic and sociocultural issues: collection. monograph. Kyiv: KNUTD, 2023. P. 282–286.
12. Zayets A. V., Andreyeva O. A. Research on the stability of emulsions of modified lubricating materials. *Progressive research in the modern world: Proceedings of the 4th International scientific and practical conference, 28–30 December 2022*. Boston: BoScience Publisher, 2022. P. 212–219. URL: <https://sci-conf.com.ua/wp-content/uploads/2022/12/PROGRESSIVE-RESEARCH-IN-THE-MODERN-WORLD-28-30.12.22.pdf>
13. Zayets A., Andreyeva O. Influence of temperature behavior on the properties of emulsions of modified fatliquoring materials. *IJCELIT 2023: 9th international joint conference on environmental and light industry technologies, 10 November 2023*. Budapest : Óbuda University, 2023. P. 26.
14. Zayets A., Andreyeva O. Spectroscopic studies of the chemical nature and interaction with collagen of modified fat materials. *Technologies and engineering*. 2024. No. 1 (118).