

ЗАЄЦЬ АНТОНІНА

Київський національний університет технологій та дизайну

ORCID ID: [0009-0006-9977-6109](https://orcid.org/0009-0006-9977-6109)e-mail: zaiets.antonina888@gmail.com

АНДРЕЄВА ОЛЬГА

Київський національний університет технологій та дизайну

ORCID ID: [0000-0001-8374-2306](https://orcid.org/0000-0001-8374-2306)e-mail: wayfarer14@ukr.net

ТРАДИЦІЙНІ ПІДХОДИ І НОВІТНІ РОЗРОБКИ В ОБЛАСТІ РІДИННОГО ОЗДОБЛЕННЯ НАТУРАЛЬНОЇ ШКІРИ

У роботі проаналізовано традиційні підходи і новітні розробки в області рідинного оздоблення натуральної шкіри. Наголос зроблено на процесах жирування, додублювання та наповнювання, які після процесу дублення найбільшою мірою впливають на формування структури та властивості дерми. Одержані результати у подальшому планується застосувати для створення ресурсоощадної екологічно орієнтованої технології виробництва шкіри сучасного асортименту.

Ключові слова: натуральна шкіра, рідинне оздоблення, жирування, додублювання, наповнювання, матеріали, властивості.

ZAIETS ANTONINA

Kyiv National University of Technologies and Design

ANDREYEVA OLGA

Kyiv National University of Technologies and Design

TRADITIONAL APPROACHES AND THE LATEST DEVELOPMENTS IN THE FIELD OF LIQUID FINISHING OF NATURAL LEATHER

The main trend in the development of the leather industry at present is the creation of high-quality competitive products while reducing environmental pollution, simplifying production processes, rational use of raw materials and material resources. At the same time, in modern methods of leather processing, there are still problems that make it difficult to achieve these prospects. This is largely due to the use of outdated processing techniques and insufficiently effective chemical materials.

The production of natural leather is quite labor intensive, since it is carried out by sequentially performing a number of treatments from beamhouse and tanning to liquid and final finishing. After tanning, further formation of the structure and consumer properties of the leather, giving it an attractive presentation occurs during the liquid finishing. Due to the increasing spread of the production of Crast, an uncoated semi-finished leather product, and the proposal of new methods for finishing the leather surface grain, the functions of liquid finishing are increasing. Therefore, in today's conditions, for the sustainable production of competitive leather materials, it is important to be aware of modern trends in improving the liquid finishing technology, fashion trends and the real needs of the consumer, which becomes possible through monitoring and implementation of modern developments, of course, taking into account the existing practical experience and established traditions.

Based on the analysis of existing ideas and recent research in the field of fatliquoring, retanning and filling as the main processes of liquid finishing, the expediency of searching for and using more effective fatliquoring materials, especially modified ones, as well as new generation of polymer compounds, has been established. The belief in such expediency is based on the results of complex studies of the structure and properties of the investigated chemical and leather materials. The results obtained will be used in the development of a resource-saving environmentally oriented technology for the production of leather of a modern range.

Key words: leather, liquid finishing, fatliquoring, retanning, filling, materials, properties.

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

У непростих умовах ринкової економіки підвищені вимоги до якості виробів з натуральної шкіри створюють нагальну потребу у виготовленні конкурентоспроможної продукції сучасного асортименту, яка здатна задовольняти претензії самих вибагливих споживачів. Реально вирішити цю проблему можна шляхом удосконалення діючих та розроблення нових технологій виробництва шкіри високої якості, спираючись на наукове обґрунтування технологічних параметрів та використання більш ефективних хімічних матеріалів. Пошук, дослідження та використання останніх стають можливими завдяки традиційним та сучасним підходам до процесів рідинного оздоблення, яке після підготовчих та дубильних процесів значною мірою визначає споживчі властивості готової продукції [1-4].

Аналіз попередніх досліджень і публікацій

Виробництво натуральної шкіри є досить трудомістким, оскільки здійснюється у кілька етапів шляхом послідовного виконання низки фізико-хімічних процесів та механічних операцій: підготовчих, дубильних, фарбувально-жирувальних (рідинного оздоблення), сушильно-зволожувальних та покривного фарбування (заключного оздоблення) [4, 5]. Підготовчі процеси мають на меті очистити та підготувати структуру шкіри до процесу дублення. Під час цих процесів зі шкіри видаляються волосяний покрив, підшкірна клітковина, кров, бруд, консерванти, міжволоконні білкові речовини, природні жири та інші баластні компоненти. Це робиться з метою запобігання небажаних реакцій та збільшення ділянок взаємодії колагену з хімічними матеріалами для основного формування структури і забезпечення стійкості дерми до

дії багатьох чинників під час дублення. Для подальшого формування споживчих властивостей та надання шкірі привабливого товарного вигляду традиційними технологіями передбачається проведення рідинного та заключного оздоблення. В цілому оздоблення має на меті надати шкірі належну м'якість, гнучкість, рівномірну товщину, гладкість з бахтарм'яного та красивий вигляд з лицьового боку. Оздоблювальні дії та послідовність оброблення змінюються в залежності від сорту та призначення шкіри. Оскільки останнім часом з'явилося багато пропозицій щодо заміни традиційного способу оздоблення лицьової поверхні шкіри у вигляді покривного фарбування на більш сучасні способи (лазерне і трафаретне оздоблення, аплікація, вишивка тощо) [6, 7], відповідальність рідинного оздоблення за остаточні характеристики шкіри стає ще більш високою.

Формулювання цілей статті

На основі викладеного метою дослідження є огляд та аналіз усталених традиційних підходів і новітніх досягнень в галузі рідинного оздоблення натуральної шкіри.

Об'єкт дослідження – процеси рідинного оздоблення, а саме жирування та додублювання-наповнювання, як найбільш відповідальні за міцність, наповненість, пружно-пластичні та деякі інші споживчі властивості шкіри. Предмет дослідження – способи оздоблення та хімічні матеріали, обґрунтоване застосування яких формує структуру та властивості дерми у напрямку забезпечення високої якості готової продукції при більш ощадливому відношенні до сировинно-матеріальних ресурсів та екології навколишнього середовища.

У роботі застосовано загальнонаукові методи пізнання у вигляді опису, аналізу, синтезу і таких методологічних прийомів, як порівняння та встановлення причинно-наслідкових зв'язків.

Виклад основного матеріалу

Традиційне рідинне оздоблення передбачає проведення процесів нейтралізації, додублювання, наповнювання, жирування та фарбування (барабанного). Найбільш вагомими у формуванні структури та споживчих властивостей шкіряних матеріалів є процеси жирування, додублювання та наповнювання [1-4].

Призначення жирування полягає у введенні в дерму жирувальних речовин, які, обволікаючи структурні елементи напівфабрикату, надають йому гнучкості, м'якості, тягучості та підвищеної водостійкості. Крім того, жирувальні речовини відіграють роль своєрідного мастила, яке надає колагеновим волокнам рухливості та еластичності, завдяки чому шкіра набуває підвищеної міцності та бажаних пружно-пластичних властивостей. Необхідні для жирування засоби до цього часу синтезують із синтетичних і тваринних жирів, рослинних олій. Різні за природою матеріали виявляють неоднаковий жирувальний ефект. Так, наприклад, недостатній вміст жиру в дермі не забезпечує запланований технологічний ефект; підвищений вміст жиру, в межах оптимального значення, збільшує тягучість шкіри, а надмірна кількість жиру ускладнює дифузю хімічних реагентів (наприклад, барвників) вглиб дерми, обважнює готові вироби, погіршує їх зовнішній вигляд.

Погіршення останнім часом якості натуральних жирувальних речовин, через їх нестабільну хімічну структуру та небажані зміни у впливі на шкіру, з часом викликає необхідність проведення досліджень з одержання, оцінювання структури та властивостей нових жирувальних матеріалів для шкіри [1, 8]. Виходячи з цього, в Індонезії вперше з олії, екстрагованої з насіння конопель, синтезовано жирувальний засіб, названий «конопляним жиром» [9]. Оскільки конопляна олія складається з великої кількості жирних кислот омега-6, омега-3, що мають антиоксидантну активність, вона вважається корисною для здоров'я людини, а також має високу кінетичну стабільність і підвищену захисну дію при підвищенні або зниженні температури. При цьому за високої температури трансжирні кислоти не утворюються. У подальшому дослідженні розроблений «конопляний жир» використали для оброблення шкіри. За результатами фізико-механічних випробувань встановили, що він має чудові властивості жирувального агента для виробництва високоякісної натуральної шкіри.

Процеси додублювання та наповнювання мають різну мету в залежності від призначення шкіри: додублювання – додаткове формування структури і зменшення тягучості, підготовку шкіряного напівфабрикату до вакуумного сушіння та сушіння наклеюванням, а завдяки ущільненню поверхневих шарів дерми – до шліфування; наповнювання – вирівнювання товщини і щільності пухких топографічних ділянок, підвищення стійкості шкіри до зовнішніх впливів (води, поту, хімічних матеріалів та механічних деформацій). Проте, у ряді технологій передбачено суміщення цих процесів або використання матеріалів, які одночасно виявляють додублювальні та наповнювальні властивості. На практиці для додублювання та наповнювання застосовуються матеріали мінерального (комплексні солі хрому, алюмінію та цирконію) та органічного (рослинні та синтетичні дубителі, синтетичні полімери тощо) походження [1, 4, 5]

За відсутності поверхневого оздоблення шкіряний напівфабрикат після барабанного фарбування дістав назву Краст. Краст має природний рисунок лицьової поверхні. Відсутність оброблення лицьової поверхні дозволяє уникнути появи відміну та пухлинуватості – дефектів, пов'язаних з її відшаруванням. Сучасні технології дозволяють надати Красту властивості гідрофобності, а спеціальне фарбування – наскрізне профарбовування. Добре вироблений Краст важко відрізнити від шкіри з гладкою лицьовою поверхнею, яка користується незмінним підвищеним попитом. Тому Краст широко використовується для виготовлення виробів найрізноманітнішого призначення [10]. Враховуючи викладене, в умовах сьогодення для сталого виробництва

конкурентоспроможних шкірматеріалів важливо бути в курсі сучасних тенденцій удосконалення технології рідинного оздоблення, напряму моди та реальних потреб споживача, що стає можливим завдяки моніторингу та впровадженню сучасних розробок, безумовно, з урахуванням наявного практичного досвіду та ustalених традицій.

Найбільш поширеним способом жирування є спосіб, який базується на використанні емульгованих тваринних і синтетичних жирів, рослинних олій. Існує кілька методів, які надають олії (жиру) полярності та забезпечують взаємодію реакційноздатних видів модифікованої олії з водою, що призводить до утворення емульсії [1–5]. Метою роботи [11] було введення додаткової полярності у фрагмент жирної кислоти шляхом хімічної модифікації рицинової олії карбеновим проміжним продуктом. Визначено розмір частинок, а також спектроскопічні характеристики жиру за допомогою методів FTIR, ¹H-NMR та ¹³C-NMR. При оцінюванні таких фізико-механічних характеристик дослідної шкіри, як міцність на розтягування та розрив, виявлено, що вона має кращі показники, ніж контрольна. Морфологічне дослідження дослідної шкіри шляхом СЕМ-аналізу чітко вказало на рівномірний розподіл пучків колагенових волокон завдяки тонкому розподілу нового самоемульгуючого жиру по всій матриці.

У Нігерії [12] для визначення потенціалу жирування шкіри новим жирувальним засобом проведено процес сульфування олії, одержаної із кришечок плодів африканського дерева *Azela africana*. Для підтвердження модифікації олії її проаналізували до та після сульфування. Виявлено помітну різницю між обома проаналізованими зразками, оскільки для нессульфованої/сульфованої олії встановлено відповідно такі показники: температура плавлення, °C: 6,4 / 19,9; кислотне число, мг КОН/г: 13,0 / 0,5; вільна жирна кислота, мг КОН/г: 6,5 / 5,2; йодне число, г йоду/100 г: 77,0 / 21,0; число омилення, мг КОН/г: 185,0 / 176,0; вміст SO₃, %: 0,0 / 3,9. За допомогою стандартних методів оцінювали потенціал жирування шкіри новим засобом, порівнюючи його з комерційним. На підставі мікроскопічних досліджень, випробування міцності на розрив та подовження при розриві встановлено суттєве покращення змащування та механічних властивостей шкіри, обробленої новим модифікованим жиром, у порівнянні з комерційним продуктом. Таким чином, це дослідження показало, що кришечки плодів *A. africana*, які не мають комерційної цінності, можуть бути джерелом жирувальних матеріалів для шкіряної промисловості.

Шкіра – той матеріал з колагеновою структурою, що зазвичай вимагає додавання жирувальних агентів, які виявляють нестабільність при нагріванні у критичних виробничих процесах. Вченими з Хорватії [13] досліджено вплив концентрації жирувального агента і температури сушіння на властивості шкіри. З цією метою за певних умов вимірювали усадку шкіри, поглинання нею води та водяної пари, а також проникність водяної пари. Для цього використовувались зразки бичачої шкіри, отримані після процесів традиційного зоління та хромового дублення. Зразки жирували 3, 6, 9 та 12 % емульсіями аніонного синтетичного жирувального агента і висушували за різної температури. Було встановлено вплив концентрації агента і температури сушіння на властивості шкіри. Результати експерименту підтверджені дослідженнями на скануючому електронному мікроскопі.

Одним з поширених дефектів жирування у готових шкірах, особливо з овчини, є жировий наліт. Причинами цього є недостатнє знежирювання, наявність надлишкового залишкового натурального жиру у шкірі, кількість та якість жирувального матеріалу, що додається під час жирування, неправильна технологія останнього. Зазвичай буває непросто виявити проблему під час проведення технологічних процесів. Метою дослідження турецьких вчених [14] було з'ясувати граничне значення природного жиру, що викликає жировий наліт, та його вплив на якість шкіри. В експерименті використали овчину ірландської вівці, яка відома високим вмістом натурального жиру. Досліди проводились у трьох групах: першу обробляли без знежирювання та жирування; другу знежирили та обробили без жирування; третю знежирили та жирували 3, 5 та 7 % власного емульгованого жиру. Прийнятним виявилось застосування 3 %-вої жирової емульсії через утворення жирових нальотів при застосуванні більш концентрованих емульсій, як і очікувалося за попередніми випробуваннями. Досліджено деякі фізико-хімічні характеристики натуральних та емульгованих жирів: густина, кислотне, перекисне та йодне числа. Візуальні зображення поверхні шкіри були отримані за допомогою електронної скануючої мікроскопії, газової хроматографії, ядерного магнітного резонансу та інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FT-IR). Проаналізовано компоненти жирних кислот, які викликають жировий наліт. Встановлено природу зв'язку -C=C- у структурі пальмітолеїнової та лінолевої кислот, співвідношення пальмітинової та стеаринової кислот підвищене, а також те, що основними причинами утворення нальоту є пальмітинова та стеаринова кислоти.

Типовими дефектами шкіри, виготовленої з використанням соєвих фосфоліпідних жирів, є пожовтіння, підвищений вміст шестивалентного хрому та небажаний запах. У роботі [15] встановлювали взаємозв'язок між цими дефектами та основними компонентами, антиоксидантною здатністю і ступенем ненасиченості натурального соєвого фосфоліпиду. Результати дослідження показали, що основною причиною зазначених дефектів є окиснення фосфоліпідів сої. Летючі альдегіди, що утворюються внаслідок окисного прогоркання ліпідів, є основними компонентами небажаного запаху. Очищення природних фосфоліпідів сої шляхом видалення нефосфоліпідних компонентів не може вирішити проблеми, спричинені окисненням фосфоліпідів. Присутні у природному фосфоліпіді сої токоферолі, як типові природні антиоксиданти, можуть певною мірою стримувати окиснення фосфоліпідів, проте, розчинення та руйнування токоферолів при високій температурі під час очищення фосфоліпідів може призвести до більш явного їх окиснення. Крім того, дефекти окиснення фосфоліпідів не можуть бути повністю усунені шляхом введення додаткових токоферолів навіть у високих дозах. Дослідження показують, що дефекти шкіри при застосуванні соєвих фосфоліпідних жирів

можна повністю усунути шляхом збільшення ступеня насичення ліпідів за допомогою реакції приєднання; пропонуване йодне число фосфоліпідних продуктів нижче 20 г йоду/100 г.

Литовські вчені [16] зробили спробу отримати придатні для жирування шкіри емульсії з використанням технічних жирувальних матеріалів та ефірних масел. Дослідження показало, що ефірні олії *Eucalyptus globulus* або *Lavandulae officinalis* можна змішувати з технічними жирувальними матеріалами, в результаті чого утворюються стійкі жирові емульсії, які можна розкласти додаванням електролітів. Стійкість емульсії залежить від виду ефірної олії і технічного жирувального продукту. Використання ефірної олії для жирування не призвело до погіршення властивостей готової шкіри.

Порівняно з поверхнево-активними речовинами, синтезованими з нафтохімічних продуктів, поверхнево-активні речовини, синтезовані з рослинної олії, мають виняткову екологічність і чудову поверхневу активність.

Дисиметричні поверхнево-активні речовини Gemini, новий клас поверхнево-активних речовин Gemini, мають чудові властивості. Дисиметрична гемінсульфосукцинатна поверхнево-активна речовина (ДГСС) була синтезована з рослинної олії. Структура продукту була підтверджена аналізами з перетворенням Фур'є в інфрачервоному діапазоні та ядерно-магнітним резонансом. Випробування властивостей ДГСС показали, що вона може суттєво знизити поверхневий натяг, має гарну емульгувальну та змочувальну здатність і низьке піноутворення. ДГСС застосували як жирувальний агент для змачування колагенових волокон та поліпшення фізико-механічних властивостей шкіри (Рис. 1). Порівняно зі шкірою, обробленою 14 мас. % комерційного жирувального агента, шкіра, оброблена 8 мас. % ДГСС, досягає такого ж жирувального ефекту. Співвідношення біохімічної потреби у кисні (БПК₅) та хімічної потреби у кисні (ГПК) розчину після жирування перевищувало 0,3. ДГСС має хороший жирувальний ефект і цінові переваги на ринку, легко піддається біологічному розкладанню. Отже, створений продукт має гарні перспективи для застосування у шкіряній промисловості у якості жирувального агента [17].

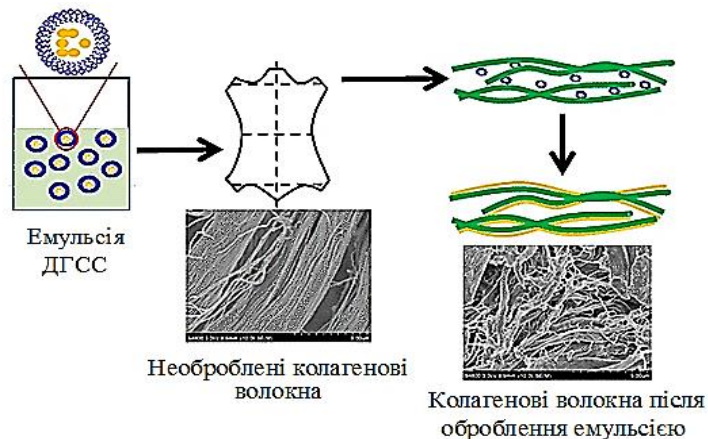


Рис. 1. Оброблення шкіри емульсією ДГСС [17].

Мета роботи [18] полягала у тому, щоб кількісно проаналізувати жири, видалені зі шкіри, розробити спосіб їх модифікації для повторного використання у жируванні шкіри та оцінити абсорбцію жиру. За результатами дослідження запропоновано спосіб жирування з використанням натуральних жирів, видалених зі шкіри у підготовчому цеху, що перетворює потік відходів на цінний ресурс. Така інтеграція процесів може підвищити прибутковість та знизити негативний вплив на навколишнє середовище, що є серйозною проблемою у шкіряній галузі.

У роботі [19] зазначається поширення на практиці самоемульгуючих натуральних та синтетичних жирувальних матеріалів, отриманих шляхом сульфатування або сульфування жирувальних речовин сірчаною кислотою або бісульфітовою сумішшю. У сульфатованих жирувальних речовинах сірчана кислота зв'язана за ефірним типом, а у сульфатованих утворюється сульфогрупа, що не відщеплюється, зв'язок якої здійснюється за типом C-SO₃H. Введення групи -ОН підвищує розчинність продукту, а утворення сульфонів веде до укрупнення частинок вихідних речовин і надає їм специфічних властивостей. Сульфатовані та сульфатовані жири надають шкіряним матеріалам гідрофільного характеру, який проявляється тим сильніше, чим вищий ступінь модифікації. Ступінь гідрофільності залежить також від виду зв'язків, що утворюються між сполуками, що вводяться, та волокнами оброблюваного матеріалу. Перевагою сульфатованих і сульфатованих жирів у порівнянні з іншими жирувальними речовинами є широка область їх застосування. Це обумовлено тим, що модифікація надає жирам розчинності у воді з отриманням стабільних емульсій та покращує зв'язок жирів із волокнами дерми, підвищує стійкість жирів до впливу води та електролітів. Оскільки сульфатовані та сульфатовані жири стабільні при кислих рН, вони більш глибоко проникають у внутрішні шари дерми, внаслідок чого шкіра набуває м'якості та гарного грифу. Ці жири менше мігрують під час процесу сушіння і не знижують адгезію оздоблювальної плівки. Сульфатовані та сульфатовані жири та олії відрізняються й тим, що добре відкладаються на волокнах шкіри, причому відбувається часткове подублювання. Сірчана кислота, що зв'язана з органічними сполуками, не руйнує шкіру. На відміну від

звичайних жирів, сульфатовані та сульфовані жири значно стійкіші до впливу мінеральних кислот, солей кальцію та магнію та останніми не розкладаються.

За допомогою простих та ефективних тіолен-клік-реакцій китайські вчені отримали три модифіковані рицинолеїнові кислоти (гідроксильовану RA-OH, аміновану RA-NH₂ та карбоксильовану RA-COOH) з відновленої рицинолеїнової кислоти RA та комерційно доступних сульфгідрильних сполук у якості сировини [20]. Отримані модифіковані продукти надалі використали як натуральні мастила для приготування екологічно чистих засобів для шкіри салону автомобіля з низьким коефіцієнтом запотівання. За допомогою теоретичних прогнозів моделювання молекулярної динаміки та регулярних експериментальних характеристик дослідили вплив молекулярної структури цих продуктів на ступінь затуманювання та вміст вільного жиру у шкірі. Введення у рицинолеїнову кислоту OH-, NH₂- та COOH-груп може підвищити її здатність утворювати міцні міжмолекулярні зв'язки з колагеновими волокнами, що підтверджується значеннями E_{binding}, отриманими в результаті моделювання молекулярної динаміки. За міцністю зв'язків продуктів модифікації з колагеном виявлено послідовність: RA-OH > RA-COOH > RA-NH₂ > RA, що вказує на низьку швидкість міграції модифікованих рицинолеїнових кислот та їх очевидний змашувальний ефект на волокнах колагену. Серед усіх досліджуваних продуктів продукт RA-OH демонструє найбільш сильну міжмолекулярну взаємодію з колагеном і важко мігрує з колагенової матриці; таким чином, жирована RA-OH шкіра демонструє найнижчі показники «розмивання» та вмісту вільного жиру (відповідно 6,38 мг і 12,4 %), а також чудові м'якість та фізико-механічні властивості. В цілому, поєднання відновлюваних рицинолеїнових кислот із «зеленими» тіоленовими клік-реакціями забезпечує нову стратегію приготування стійких жирувальних засобів для виготовлення шкіри салону автомобіля з низьким коефіцієнтом запотівання. Слід додати, що стічні води після такого жирування є біорозкладними, що сприяє покращенню екологічного стану на підприємствах галузі.

Потенційне забруднення навколишнього середовища через виробництво хромової шкіри зумовлює розвиток технології екологічно чистого безхромового дублення. Однак, при слабкому позитивному заряді дублена без хрому шкіра не може міцно зв'язуватися з аніонними барвниками, що призводить до низької якості готової продукції. Виходячи з цього, групою вчених [21] за методом вільнорадикальної полімеризації синтезовано жирувальний агент у вигляді полімеру p(DM-co-[DDVIM]Br)PS. Результати комплексного дослідження структури та властивостей цільового продукту показали, що його використання не лише робить колагенові волокна більш пухкими, а й покращує спорідненість між шкірою та аніонним барвником. Швидкість поглинання шкірою жиру та барвника на рівні 99 %. Оскільки робочі жирувальні та фарбувальні розчини прозорі, їх можна використовувати як чисті матеріали в процесі жирування шкіри безхромового дублення. Шкіра, оброблена p(DM-co-[DDVIM]Br)PS, має більш високе значення показника K/S (12,80) і більш м'яка, ніж шкіра, оброблена комерційним жирувальним агентом. Отже, це дослідження може допомогти не лише прискорити абсорбцію аніонних вологих оздоблювальних матеріалів, а й зменшити забруднення довкілля, викликане дубильними сполуками хрому, надавши цим приклад більш чистого шкіряного виробництва.

Всебічне просування системи органічного дублення без вмісту хрому як неминучий тренд чистішого шкіряного виробництва зазначено і у роботі [22]. Однак, дисбаланс заряду на межі розділу між звичайним аніонним вологим оздоблювальним матеріалом та шкірою органічного дублення призводить до низької якості готової продукції. З метою створення додублювального та жирувального матеріалу подвійного функціонального характеру для вологого оброблення шкіри авторами синтезовано амфотерний полімер P (AA-AM-C12DM) за методом вільнорадикальної полімеризації у водній системі з використанням акрилової кислоти (AA), акриlamіду (AM) і (2-метакрилоїлоксиетил) і додециламмонія броміду (C12DM) як сировини. Одержаний продукт у подальшому застосували для оброблення шкіри органічного дублення TWS. Комплексна структурна та експлуатаційна характеристика P (AA-AM-C12DM) підтвердили наявність амфотерних груп та довгих гідрофобних ланцюгів. Визначено середньочисельну молекулярну масу та ізоелектричну точку, які становлять 6396 г моль⁻¹ і 5,16 відповідно. Встановлено, що утворення водневих та іонних зв'язків внаслідок взаємодії між карбоксильними та амідними групами, катіоном N⁺ у полімері P (AA-AM-C12DM) і бічними аміно-, гідроксильними та карбоксильними групами колагену позитивно позначилось на підвищенні фізико-механічних властивостей шкіри та її реактивності щодо аніонного барвника. Крім того, P (AA-AM-C12DM) продемонстрував чудові екологічні переваги порівняно з комерційним жирувальним засобом, підвищуючи абсорбцію барвника до 96,57 %. Одержані результати забезпечують потенційне застосування P (AA-AM-C12DM) для гарної координації з екологічно чистою системою органічного безхромового дублення, що значно сприяє більш чистому виробництву у шкіряній промисловості.

Для створення комплексного додублювально-жирувального агента (ARFMDD) для рідинного оздоблення екологічно чистої шкіри безхромового органічного дублення (TWS) у роботі [23] змішали амфотерний полімер з рициновою олією. Амфотерний полімер одержали радикальною полімеризацією броміду 1-додецил-3-вінілімідазолу, диметиламіноетил-метакрилату та малеїнового ангідриду. Комплексне дослідження показало, що ARFMDD збільшив повноту та м'якість шкіри TWS дублення, а також підвищив абсорбцію барвника до 98,33 %. При цьому готова шкіра мала яскравий колір і високу стійкість забарвлення після фарбування. Вражає те, що, порівняно з традиційними процесами фарбування, відсутність кислотної фіксації шкіри, обробленої ARFMDD, не вплинула на характеристики шкіри. Загальний вміст органічного

вуглецю у відходах процесу фарбування без кислотної фіксації був знижений на 66,49 %. На думку авторів, пропонується інтегрована амфотерна полімерна система «додублювання-жирування» для рідинного оздоблення шкіри реалізує загальні цілі зниження забруднення довкілля, прискорення хімічного поглинання та спрощення процесу, що сприяє сталому розвитку шкіряної промисловості.

Дослідження [24] було зосереджене на синтезі та характеристиці двох різних частинок нанокремнезему (називаних NS-1 та NS-2) для використання при жируванні шкіри. NS-1 був отриманий за реакцією, що каталізується основою, при кімнатній температурі з використанням екологічно чистого підходу на основі золь-гель, у той час як NS-2 був синтезований з використанням біфункціональних силанових сполучних агентів у середовищі, що каталізується кислотою, при температурі 60 °С. Після того, як частинки NS у різній кількості були додані окремо до мастила (позначення NSL-1 і NSL-2), вони наносилися на шкіру як нано-силікатний наповнювач для жирування шкіри. Порівняно із частинками NS-2 частинки NS-1 з аморфною та сферичною структурою мали кращу термічну стабільність (при 700–900 °С), менший розмір (150 нм) та інший гранулометричний склад, а також гарну змочувальність за рахунок меншого крайового кута (29 °). Аналіз СЕМ визначив, що продукт NSL-1, який містить 10 % однорідних частинок нанокремнезему, забезпечує хорошу ізоляцію та міжфібрилярне розкриття волокнистої структури. Порівняно з іншими мастилами, наповненими NS-1, давало хороший змащувальний ефект і краще зміцнювало сітчасту волокнисту структуру дерми, утворену з дуже тонких і щільних колагенових волокон. Крім того, шкіри, оброблені мастилом, наповненим NS-1, продемонстрували кращі результати органолептичного оцінювання, випробування міцності на розтяг та подовження і поглинання жиру. Використання частинок NS за допомогою більш екологічного золь-гелевого підходу забезпечило ефект добре наповненої шкіри, що вказує на потенціал нового продукту у якості змащувального агента у шкіряній промисловості.

Проведені на кафедрі біотехнології, шкіри та хутра КНУТД численні дослідження з розроблення ресурсоощадних технологій виробництва шкіри мінералполімерного та хромового дублення різного призначення (для верху взуття та одягу) з різних видів сировини (ВРХ, овчини та козлини) переконливо свідчать про доцільність використання під час процесів додублювання-наповнювання полімерних сполук на базі ненасичених карбонових кислот: це дозволяє отримати високоякісні шкіряні вироби при зменшенні витрати сировинних, матеріальних та енергетичних ресурсів при ощадливому відношенні до довкілля [25-30].

Висновки з даного дослідження

Головним трендом розвитку шкіряної промисловості у наш час є створення якісної конкурентоспроможної продукції за умови ресурсоощадження, спрощення виробничих процесів та зменшення забруднення довкілля. Разом з тим, у сучасних методах оброблення шкіри досі існують проблеми, які ускладнюють досягнення окреслених перспектив. Значною мірою це обумовлено використанням застарілих прийомів оброблення та недостатньо ефективних хімічних матеріалів. На підставі аналізу існуючих уявлень і останніх досліджень у галузі жирування, додублювання та наповнювання, як основних процесів рідинного оздоблення натуральної шкіри, встановлено доцільність пошуку та використання більш ефективних жирувальних матеріалів, особливо модифікованих, а також полімерних сполук нового покоління. Переконаність у такій доцільності базується на результатах комплексного оцінювання структури і властивостей досліджуваних хімічних та шкіряних матеріалів.

Перспективи подальших досліджень

Одержані результати будуть використані при розробленні ресурсоощадної екологічно орієнтованої технології виробництва шкіри сучасного асортименту.

Література

1. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : монографія / Горбачов А. А., Кернер С. М., Андреева О. А., Орлова О. Д. Київ : КНУТД, 2007. 285 с.
2. Андреева О. А. Визначення необхідності розробки ресурсозберігаючих технологій рідинного оздоблювання шкір. *Легка промисловість*. 2005. № 1. С. 49–50.
3. Первая Н. В., Андреева О. А., Лошкарьова І. І. Сучасні тренди вдосконалення процесів рідинного оздоблення шкіри. *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. 2019. № 5 (277). С. 126–133.
4. Pocket Book for the Leather Technologist. Fourth edition, revised and enlarged. Ludwigshafen : BASF, 2007. 454 p.
5. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра : підручник. Київ : ВІПОЛ, 1996. 744 с.
6. Nataliia Pervaia, Natalia Borschevska, Olga Andreyeva, Tymofii Lypskyi. Laser Finishing in the Decoration of Leather Products // Proceedings of the 9th International Conference on Advanced Materials and Systems - ICAMS 2022. P. 333–338. DOI: <https://doi.org/10.24264/icams-2022.III.13>
7. Павлюк А. В., Борщевська Н. М., Івасенко М. В. Визначення основних технологічних характеристик процесу оздоблення вишивкою виробів зі шкіри // *Матеріали IV міжнародної науково-*

практичної конференції KyivTex&Fashion (Київ, 20 жовтня 2020 р.). Київ, 2020. С. 98–99.

8. Kamoliddin Khujakulov, Rano Niyozova, Umid Islomov, Abdugarim Mahmudov. Change of fat skin in the process of its storage and use. *Universum : technical sciences: electron. scientific magazine*. 2020. 12 (81). P. 94–96.

9. Sarwat Jahan Mahboob, Shakil Ahmad, Rajkumar Dewani, Sikandar Ali Soomro, Muhammad Noushad, Tahira Ayaz, Muhammad Kashif Pervez. Fatliquor Development from Hemp Oil to Produce High Quality Natural Finished Leather. *Indonesian Journal of Chemistry and Environment*. 2022. Vol. 5 (1). P. 9–16.

10. Класифікація шкіри за способом фарбування. URL:<https://vito-palazzo.com/ua/okraskakoji>. (дата звернення 26.06.2023).

11. Bindia Sahu, M. Sathish and G. C. Jayakumar. Chemically Modified Castor Oil for Softening of Leather – A Novel Approach. *The Journal of the American Leather Chemists Association*. 2021. Vol. 116 (4). P. 119–125.

12. Adachukwu. Adachukwu N. Nkwor, Pius O. Ukoah. Evaluation of the leather fatliquoring potential of sulphonated Afzelia africana aril cap oil. *Heliyon*. 2023. Vol. 17. P. 17243.

13. [Zeljko Bajza](#), [Ivana Vinkovic Vrcek](#). [Fatliquoring agent and drying temperature effects on leather properties](#). *Journal of Materials Science*. 2001. Vol. 36. P. 5265–5270.

14. G. Zengin, A. Afşar. Use of natural fat emulsions in fatliquoring process and investigation of fatty spue formation. *The Journal of the American Leather Chemists Association*. 2011. Vol. 106 (3). P. 83–91.

15. Zhikun Chen, Tao Luo, Xu Zhang, Biyu Peng, and Chunxiao Zhang. Typical Defects of Natural Phospholipid Fatliquors in Leather Industry and Their Solutions. *The Journal of the American Leather Chemists Association*. 2021. Vol. 116 (11). P. 401–410.

16. [Agne Jucyte](#), [Virgilijus Valeika](#), [Justa Sirvaityte](#), [Kęstutis Beleška](#), [Violeta Valeikiene](#). Peculiarities of Fatliquor Emulsion Preparation Adding Essential Oils and the Fatliquoring Effect on Leather Properties. *Key Engineering Materials*. 2016. Vol. 706. P. 89–93.

17. [Jianzhong Ma](#), [Jianjing Gao](#), [Hongdi Wang](#), [Bin Lyu](#), [Dangge Gao](#). Dissymmetry Gemini Sulfosuccinate Surfactant from Vegetable Oil: A Kind of Environmentally Friendly Fatliquoring Agent in the Leather Industry. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. Vol. 5 (11). P. 10693–10701.

18. Leticia M. Santos, Mariliz Gutterres. Reusing of a hide waste for leather fatliquoring. *Journal of Cleaner Production*. 2007. Vol. 15 (1). P. 12–16.

19. Rano Niyozova. Application in the leather industry of sulfated and sulfated fats. *Science and Education. Scientific Journal*. 2022. Vol. 3 (2). P. 198–202.

20. Yuehong Zhang, Chenyang Liu, Jianzhong Ma, Wenbo Zhang, Qianqian Fan and Zhonglei Ma. Relationship between the Structure of Modified Ricinoleic Acids via the Thiol–Ene Click Reaction and the Fogging Value of Fatliquored Leather. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022. Vol. 10 (40). P. 13288–13300.

21. Dongyan Hao, Xuechuan Wang, Xinhua Liu, Xing Zhu, Siwei Sun, Ji Li, Ouyang Yue. A novel eco-friendly imidazole ionic liquids based amphoteric polymers for high performance fatliquoring in chromium-free tanned leather production. *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 399. P. 123048.

22. Xinhua Liu, Wannan Wang, Xuechuan Wang, Siwei Sun, Chao Wei. A «Taiji-Bagua» inspired multi-functional amphoteric polymer for ecological chromium-free organic tanned leather production: Integration of retanning and fatliquoring. *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 319. P. 128658.

23. Chao Wei, Xuechuan Wang, Wannan Wang, Siwei Sun, Xinhua Liu. [Bifunctional amphoteric polymer-based ecological integrated retanning/fatliquoring agents for leather manufacturing: Simplifying processes and reducing pollution](#). *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 369. P. 133229.

24. Ayse Erciyes. Eco-friendly nanosilica-filled lubricant for fatliquoring leather. *Materials Chemistry and Physics*. 2023. Vol. 295 (1). P. 127194.

25. Лук'янець Л. А., Антипов О. В. Встановлення доцільності застосування полімерних матеріалів для рідинної обробки шкіри. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2009. № 4 (48). P. 62–66.

26. Майстренко Л. А., Андреева О. А., Мережко Н. В. Удосконалення рідинних процесів шкіряного виробництва шляхом застосування нових полімерних сполук. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2011. № 4 (60). С. 67–72.

27. Maistrenko L. A., Andreyeva O. A. The influence of liquor finishing by using polymers on the quality of dyeing and the most important properties of leathers. *Engineering and methodology of modern technology : monograph / edited by G. Paraska, J. Kowal. Khmelnytskyi*, 2012. P. 24–33.

28. Майстренко Л. А., Андреева О. А., Долгих В. О. Розробка технології рідинного оздоблення шкір з використанням полімерної сполуки – похідної малеїнової кислоти. Повідомлення 2. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2013. № 2 (70). С. 57–61.

29. Nikonova A., Andreyeva O., Maistrenko L. Improving of leather liquid finishing through usage of polymeric compounds. *Advanced Materials and Systems : Proceedings of the 6th International Conference, Bucharest, October 20th-22nd, 2016. Bucharest*, 2016. P. 369–374.

30. Первая Н. В., О. А. Андреева. Технології виробництва натуральних шкір для взуття людей похилого віку : монографія. Київ : КНУТД, 2021. 236 с.

References

1. Osnovy stvorennya suchasnykh tekhnolohii vyrobnytstva shkiry ta khutra : monohraflia / Horbachov A. A., Kerner S. M., Andreieva O. A., Orlova O. D. Kyiv : KNUTD, 2007. 285 s.
2. Andreieva O. A. Vyznachennia neobkhdnosti rozrobky resursozberhaiuchykh tekhnolohii ridynnoho ozdoblivannia shkir. Lehka promyslovisht. 2005. № 1. S. 49–50.
3. Pervaia N. V., Andreieva O. A., Loshkarova I. I. Suchasni trendy vdoskonalennia protsesiv ridynnoho ozdoblennia shkiry. Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Tekhnichni nauky. 2019. № 5 (277). S. 126–133.
4. Pocket Book for the Leather Technologist. Fourth edition, revised and enlarged. Ludwigshafen : BASF, 2007. 454 s.
5. Zhuravskiy V. A., Kasian E. Ye., Danykovich A. H. Tekhnolohiia shkiry ta khutra : pidruchnyk. Kyiv : VIPOL, 1996. 744 s.
6. Nataliia Pervaia, Natalia Borschevska, Olga Andreyeva, Tymofii Lypskyi. Laser Finishing in the Decoration of Leather Products // Proceedings of the 9th International Conference on Advanced Materials and Systems - ICAMS 2022. S. 333–338. DOI: <https://doi.org/10.24264/icams-2022.III.13>
7. Pavliuk A. V., Borshchevska N. M., Ivasenko M. V. Vyznachennia osnovnykh tekhnolohichnykh kharakterystyk protsesu ozdoblennia vyshyvkoiu vyrobiv zi shkiry // Materialy IV mizhnarodnoi naukovy-praktychnoi konferentsii KyivTex&Fashion (Kyiv, 20 zhovtnia 2020 r.). Kyiv, 2020. S. 98–99.
8. Kamoliddin Khujakulov, Rano Niyozova, Umid Islomov, Abdulkarim Mahmudov. Change of fat skin in the process of its storage and use. Universum : technical sciences: electron. scientific magazine. 2020. 12 (81). S. 94–96.
9. Sarwat Jahan Mahboob, Shakil Ahmad, Rajkumar Dewani, Sikandar Ali Soomro, Muhammad Noushad, Tahira Ayaz, Muhammad Kashif Pervez. Fatliquor Development from Hemp Oil to Produce High Quality Natural Finished Leather. Indonesian Journal of Chemistry and Environment. 2022. Vol. 5 (1). S. 9–16.
10. Klasyfikatsiia shkiry za sposobom farbuвання. URL:<https://vito-palazzo.com/ua/okraskakoji>. (data zvernennia 26.06.2023).
11. Bindia Sahu, M. Sathish and G. C. Jayakumar. Chemically Modified Castor Oil for Softening of Leather – A Novel Approach . The Journal of the American Leather Chemists Association. 2021. Vol. 116 (4). S. 119–125.
12. Adachukwu. Adachukwu N. Nkwor, Pius O. Ukoha. Evaluation of the leather fatliquoring potential of sulphonated Afzelia africana aril cap oil. Heliyon. 2023. Vol. 17. S. 17243.
13. Zeljko Bajza, Ivana Vinkovic Vrcek. Fatliquoring agent and drying temperature effects on leather properties. Journal of Materials Science. 2001. Vol. 36. S. 5265–5270.
14. G. Zengin, A. Afşar. Use of natural fat emulsions in fatliquoring process and investigation of fatty spue formation. The Journal of the American Leather Chemists Association. 2011. Vol. 106 (3). S. 83–91.
15. Zhikun Chen, Tao Luo, Xu Zhang, Biyu Peng, and Chunxiao Zhang. Typical Defects of Natural Phospholipid Fatliquors in Leather Industry and Their Solutions. The Journal of the American Leather Chemists Association. 2021. Vol. 116 (11). S. 401–410.
16. Agne Jucyte, Virgilijus Valeika, Justa Sirvaityte, Kęstutis Beleška, Violeta Valeikiene. Peculiarities of Fatliquor Emulsion Preparation Adding Essential Oils and the Fatliquoring Effect on Leather Properties. Key Engineering Materials. 2016. Vol. 706. S. 89–93.
17. Jianzhong Ma, Jianjing Gao, Hongdi Wang, Bin Lyu, Dange Gao. Dissymmetry Gemini Sulfosuccinate Surfactant from Vegetable Oil: A Kind of Environmentally Friendly Fatliquoring Agent in the Leather Industry. ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. Vol. 5 (11). S. 10693–10701.
18. Leticia M. Santos, Mariliz Gutierrez. Reusing of a hide waste for leather fatliquoring. Journal of Cleaner Production. 2007. Vol. 15 (1). S. 12–16.
19. Rano Niyozova. Application in the leather industry of sulfated and sulfated fats . Science and Education. Scientific Journal. 2022. Vol. 3 (2). S. 198–202.
20. Yuehong Zhang, Chenyang Liu, Jianzhong Ma, Wenbo Zhang, Qianqian Fan and Zhonglei Ma. Relationship between the Structure of Modified Ricinoleic Acids via the Thiol–Ene Click Reaction and the Fogging Value of Fatliquored Leather. ACS Sustainable Chem. Eng. 2022. Vol. 10 (40). S. 13288–13300.
21. Dongyan Hao, Xuechuan Wang, Xinhua Liu, Xing Zhu, Siwei Sun, Ji Li, Ouyang Yue. A novel eco-friendly imidazole ionic liquids based amphoteric polymers for high performance fatliquoring in chromium-free tanned leather production. Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 399. S. 123048.
22. Xinhua Liu, Wann Wang, Xuechuan Wang, Siwei Sun, Chao Wei. A «Taiji-Bagua» inspired multi-functional amphoteric polymer for ecological chromium-free organic tanned leather production: Integration of retanning and fatliquoring. Journal of Cleaner Production. 2021. Vol. 319. S. 128658.
23. Chao Wei, Xuechuan Wang, Wann Wang, Siwei Sun, Xinhua Liu. Bifunctional amphoteric polymer-based ecological integrated retanning/fatliquoring agents for leather manufacturing: Simplifying processes and reducing pollution. Journal of Cleaner Production. 2022. Vol. 369. S. 133229.
24. Ayse Erciyes. Eco-friendly nanosilica-filled lubricant for fatliquoring leather. Materials Chemistry and Physics. 2023. Vol. 295 (1). S. 127194.
25. Lukianets L. A., Antypov O. V. Vstanovlennia dotsilnosti zastosuvannia polimernykh materialiv dlia ridynnoi obrobky shkiry. Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu. 2009. № 4 (48). S. 62–66.
26. Maistrenko L. A., Andreieva O. A., Merezhko N. V. Udoskonalennia ridynnykh protsesiv shkiranoho vyrobnytstva shliakhom zastosuvannia novykh polimernykh spoluk. Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu. 2011. № 4 (60). S. 67–72.
27. Maistrenko L. A., Andreyeva O. A. The influence of liquor finishing by using polymers on the quality of dyeing and the most important properties of leathers. Engineering and methodology of modern technology : monograph / edited by G. Paraska, J. Kowal. Khmelnytskiy, 2012. S. 24–33.
28. Maistrenko L. A., Andreieva O. A., Dolhikh V. O. Rozrobka tekhnolohii ridynnoho ozdoblennia shkir z vykorystanniam polimernoii spoluky – pokhidnoi maleinovoii kysloty. Povidomlennia 2. Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu. 2013. № 2 (70). S. 57–61.
29. Nikonova A., Andreyeva O., Maistrenko L. Improving of leather liquid finishing through usage of polymeric compounds. Advanced Materials and Systems : Proceedings of the 6th International Conference, Bucharest, October 20th-22nd, 2016. Bucharest, 2016. S. 369–374.
30. Pervaia N. V., O. A. Andreieva. Tekhnolohii vyrobnytstva naturalnykh shkir dlia vztattia liudei pokhyloho viku : monohraflia. Kyiv : KNUTD, 2021. 236 s.