УДК 675.024 DOI https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2025.2.1.5

А. Г. ДАНИЛКОВИЧ
доктор технічних наук, професор,
професор кафедри біотехнології, шкіри та хутра
Київський національний університет технологій та дизайну
ORCID: 0000-0002-5707-0419

О. А. ОХМАТ
кандидат технічних наук, доцент,
доцент кафедри біотехнології, шкіри та хутра
Київський національний університет технологій та дизайну
ORCID: 0000-0003-0927-8706

ХРОМОЩАДНЕ ДУБЛЕННЯ ШКІРЯНОГО НАПІВФАБРИКАТУ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛАСТИЧНОЇ ШКІРИ

Досліджено процеси хромощадного дублення недвоєного напівфабрикату з сировини великої рогатої худоби товщиною 3,8–4,0 мм і додублювання хромового напівфабрикату товщиною 1,3–1,4 мм з використанням алкілкарбоксиетаноламінів аліфатичних кислот фракції C_{7-9}. Процес дублення недвоєного напівфабрикату завдяки використанню поверхнево-активного алкілкарбоксиетаноламіну дає можливість отримати шкіряний напівфабрикат з вищою пошаровою рівномірністю розподілу сполук хрому. При цьому витрати хромового дубителя зменшено в 1,7 рази порівняно з існуючою технологією. Встановлено вплив зміни структури недвоєного і двоєного напівфабрикату на особливості взаємодії основних сполук хрому з колагеном дерми в присутності поверхнево-активного алкілкарбоксиетаноламіну. Блокування молекулами алкілкарбоксиетаноламіну карбоксильних груп колагену сприяє дифузії в дерму напівфабрикату сполук хрому та їх взаємодії з молекулами алкілкарбоксиетаноламіну. У подальшому атоми хрому взаємодіють з йонізованими карбоксильними групами колагену з утворенням внутрішньо координаційних ковалентних зв'язків хром–колаген.

При додублюванні менш активні пептидні групи колагену вступають у взаємодію з комплексними сполуками хрому вищої основності. При цьому підвищується ступінь структурування колагену напівфабрикату, його міцність і термостійкість.

Порівняльний аналіз технологій свідчить про переваги процесів дублення та додублювання перед існуючими, що полягають у менших витратах екологічно небезпечних сполук хрому, води та скороченні тривалості відповідно в 1,7; 1,4 і 2,1–2,2 рази. Це дає підстави вважати, що розроблені дубильно-додублювальні процеси є хромощадними і можуть бути екологічно орієнтованими та ефективно використовуватись при розробленні технологій виготовлення еластичних шкіряних матеріалів з інших видів сировини. Вказані технології можуть бути реалізовані у виробництві із застосуванням типового обладнання для рідинних обробок.

Ключові слова: *недвоєний шкіряний напівфабрикат, хромове дублення, додублювання, алкілкарбоксиетаноламіни, витрати сполук хрому, фізико-хімічні властивості, обладнання шкіряного виробництва.*

A. H. DANYLKOVYCH
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Professor at the Department of Biotechnology, Leather and Fur
Kyiv National University of Technologies and Design
ORCID: 0000-0002-5707-0419

O. A. OKHMAT
PhD in Technical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor at the Department of Biotechnology, Leather and Fur
Kyiv National University of Technologies and Design
ORCID: 0000-0003-0927-8706

CHROMIUM-SAVING TANNING OF LEATHER SEMI-FINISHED PRODUCT FOR ELASTIC LEATHER MANUFACTURING

The processes of chromium-saving tanning of non-split semi-finished product from cattle raw material with a thickness of 3.8–4.0 mm and retanning of chromium semi-finished product with a thickness of 1.3–1.4 mm using alkylcarboxyethanoamines of aliphatic acids of the C_{7-9} fraction were investigated. The tanning process of the non-split semi-finished product, due to the use of a surface-active alkylcarboxyethanoamine, makes it possible to obtain a leather semi-finished product with a higher layer-by-layer uniformity of chromium compound distribution. At the same time,

the consumption of chromium tanning agent is reduced by 1.7 times compared to the existing technology. The influence of changes in the structure of the non-split and split semi-finished product on the peculiarities of the interaction of the main chromium compounds with dermal collagen in the presence of surface-active alkylcarboxyethanoamine was established. The blocking of carboxyl groups of collagen by alkylcarboxyethanoamine molecules promotes the diffusion of chromium compounds into the derma of the semi-finished product and their interaction with alkylcarboxyethanoamine molecules. Subsequently, chromium atoms interact with ionised carboxyl groups of collagen to form intramolecular coordination covalent chromium–collagen bonds.

During retanning, less active peptide groups of collagen interact with complex chromium compounds of higher basicity. This increases the degree of collagen structure formation of the semi-finished product, its strength, and heat resistance.

A comparative analysis of technologies indicates the advantages of the tanning and retanning processes over existing ones, which consist of lower consumption of environmentally hazardous chromium compounds, water, and a reduction in duration by 1.7, 1.4, and 2.1–2.2 times, respectively. This suggests that the developed tanning and retanning processes are chromium-saving and can be environmentally oriented and effectively used in the development of technologies for the production of elastic leather materials from other types of raw materials. These technologies can be implemented in production using typical equipment for liquid processes.

Key words: *non-split leather semi-finished product, chromium tanning, retanning, alkylcarboxyethanoamines, consumption of chromium compounds, physical and chemical properties, leather production equipment.*

Постановка проблеми

При розробленні нових та удосконаленні діючих технологій виробництва шкіри суттєве значення має врахування їх багатостадійності, тривалості та використання значної кількості хімічних реагентів у тому числі екологічно небезпечних сполук хрому. Однією з основних стадій формування шкіряного матеріалу є його дублення, оскільки на цій стадії відбуваються глибокі структурні перетворення колагену дерми і найбільш повно проявляється його хімічна активність при взаємодії зі сполуками хрому та іншими реагентами. Застосування хромового дубителя обумовлено необхідністю отримання еластичних шкір з комплексом високих фізико-механічних властивостей. У зв'язку з цим можна вважати перспективними технологічні процеси зі зменшенням витрат сполук хрому при отриманні якісних шкіряних матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Аналіз науково-технічної літератури з технології виготовлення шкіряних матеріалів свідчить про різні варіанти виключення чи скорочення витрат використовуваних екологічно небезпечних реагентів. Так у роботі [1] досліджено процес безхромового дублення шкіряного напівфабрикату завдяки використанню поліамінового естеру з кінцевими епоксидними групами на стадії пікелювання і сполук алюмінію на стадії дублення. Така технологія сприяла ефективному виконанню подальших процесів рідинного оздоблювання та отриманню хімічно стійкої шкіри. У роботах [2–4] наведені результати дослідження впливу полімерів на основі малеїнової та акрилової кислот відповідно на полімер-титанове і полімер-хромове дублення шкіряного напівфабрикату з овчини. У роботі [2] автори дослідили вплив полімеру на основі малеїнової кислоти на процес дублення шкіряного напівфабрикату сполуками титану. При цьому зменшується вміст сполук титану у відпрацьованих розчинах у два рази. Встановлено, що таке безхромове дублення дає змогу отримувати шкіряний матеріал з високими гігієнічними і фізико-механічними властивостями. Авторами роботи [3] досліджено використання похідної малеїнової кислоти також і при хромовому дубленні напівфабрикату овчини для виготовлення одягової шкіри. Встановлено зменшення витрат дубителя на 25 %, скорочення тривалості дублення у три рази та зниження вмісту Cr_2O_3 у відпрацьованому розчині на 27,9 %. Водночас отримується напівфабрикат Wet blue високої якості. У роботі [4] за витрат полімалеїнату і поліакрилату по 1,0 % проведено дублення напівфабрикату сульфатотитанілатом амонію і основним сульфатом хрому з витратами 3,8 % TiO_2 та 1,2 % Cr_2O_3. Встановлено, що при застосуванні розроблених технологій суттєве скорочення тривалості процесу дублення напівфабрикату забезпечує зменшення вмісту дубителів у відпрацьованих розчинах у два рази. Отримані шкіри за розробленими технологіями характеризуються вищою міцністю матеріалу та його лицьового шару відповідно на 12,0–12,4 % і 35,0–45,0 %. Водночас підвищується товщина шкіри на 7,3–10,3 % та вихід площі на 1,2–1,6 %. У роботі [5] досліджено вплив сполук титану і алюмінію на процес хромового дублення сировини шкурок кроля. При цьому співвідношення Cr_2O_3/TiO_2 і Cr_2O_3/Al_2O_3 відповідно складало 3/1 та 1/1 при зменшенні витрат дубильних сполук в розрахунку на оксид відповідного металу Cr, Al, Ti 0,9, 0,8 і 0,6 % маси сировини. Встановлено умови ефективного хром-титанового і хром-алюмінієвого дублення напівфабрикату при виготовленні галантерейної шкіри з комплексом високих фізико-механічних властивостей. У роботах [6, 7] авторами досліджено ефективність застосування хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту при дубленні напівфабрикату овчини. Встановлено зменшення вмісту сполук хрому на 30 % у відпрацьованому розчині за їх витрат 1,25 % сумісно з 2,5 % модифікованого монтморилоніту. При цьому зменшені витрати хромового дубителя на 16 % і досягнуто гідротермічної стійкості шкіри на рівні контрольного зразка 103 °С. Застосування дисперсій монтморилоніту забезпечує ефективне формування структури напівфабрикату при збільшенні його товщини на 0,9–3,5 %, об'ємного виходу на 17,0–18,0 % та виходу площі

шкіри на 4,2–4,7 %. Автори [8] дослідили вплив хітозану на процес хромового дублення напівфабрикату овчини. Встановлено зменшення витрат сполук хрому в 1,5 рази при зниженні їх концентрації у відпрацьованому розчині на 5–10 % порівняно з існуючою технологією при використанні 4 % хітозану. При цьому отримана шкіра мала гідротермічну стійкість вищу на 6–8 °С. Автори у роботі [9] дослідили вплив кислої протеази L80A і нафталінсульфонової кислоти на процес хромового дублення. При цьому встановлено збільшення ефективності використання сполук хрому з 80 до 95 %. Водночас вміст сполук хрому у відпрацьованих розчинах зменшується на 74 %. У роботі [10] наведені результати дослідження ефективності використання сполук хрому при застосуванні перед дубленням карбоксилвмісного полімеру масою до 2 кДа. Встановлено, що при витраті полімеру 1,5 % маси напівфабрикату зменшуються витрати хромового дубителя у 2,7 рази та отримується напівфабрикат Wet blue з гідротермічною стійкістю вищою 100 °С.

Аналіз науково-технічної літератури з хімічного структурування шкіряного напівфабрикату свідчить про те, що переважна більшість робіт спрямована на зменшення витрат дубильних сполук хрому або їх заміну екологічно безпечними хімічними реагентами. Однак при цьому приділяється достатня увага дубленню недвоєного напівфабрикату з сировини підвищеної товщини, зокрема великої рогатої худоби.

Формулювання мети дослідження

Метою дослідження є встановлення фізико-хімічних особливостей хромощадного дублення недвоєного напівфабрикату з наступним додублюванням двоєного напівфабрикату при використанні поверхнево-активних алкілкарбоксиетаноламінів аліфатичних кислот фракції $C_{7–9}$.

Викладення основного матеріалу дослідження

У роботі використано напівфабрикат великої рогатої худоби з чепрачної ділянки біля огузка розміром 5 × 5 дм відповідно для дослідної і контрольної технологій. Цей напівфабрикат отриманий з ялівки важкої мокросоленого консервування масою 30 кг після міздріння сировини з товщиною зразків 3,8–4,0 мм. Зразки сировини оброблені до отримання золеного напівфабрикату – голини за типовою технологією. Типова технологія реалізована із застосуванням стандартного обладнання підготовчого відділення шкіряного заводу (підвісного барабану, міздрільної машини прохідного типу).

У процесах дублення і додублювання шкіряного напівфабрикату використано основний сульфат хрому (ОСХ) $Cr(OH)SO_4$ основністю відповідно 35–36 % і 38–42 %; алкілкарбоксиетаноламін аліфатичних кислот (АКЕА АК) як органічна сіль з середньою молекулярною масою 205; стирольний малеїновий полімер – синтан SMA-678 фірми Smit Wet End (Нідерланди). Крім того в дубильно-додублювальних процесах формування шкіряного напівфабрикату використано мурашину і сульфатну технічні кислоти, оксид магнію, форміат натрію та алюмокалієвий галун.

Фізико-хімічні властивості отриманого напівфабрикату після дублення і додублювання визначали за методиками [11]. Зокрема, оксид хрому (III) визначали йодометричним титруванням. Мінеральні речовини – гравіметричним методом. Голинну речовину в шкіряному напівфабрикаті – за ДСТУ ISO 937:2005. Коефіцієнт розподілу сполук хрому в об'ємі дерми α – за відношенням вмісту Cr_2O_3 у зовнішніх шарах до подвійного його вмісту в середньому шарі. Температуру гідротермічну стійкість $T_{гс}$ встановлювали візуально за початковим скороченням зразка у водно-гліцериновій суміші при його нагріванні з швидкістю 2–3°/хв. Пористість напівфабрикату – з використанням авіаційного гасу після ацетонового зневоднювання зразків. Фізико-механічні показники шкіряного напівфабрикату після сушильно-зволожувального оброблення зразків з наступним їх кондиціюванням за нормальних умовах – на розривній машині РМ-250М при швидкості деформування 90 мм/хв.

Дослідження процесів дублення і додублювання шкіряного напівфабрикату проведено в умовах навчально-наукової лабораторії «Експертизи шкіри та хутра» кафедри біотехнології, шкіри та хутра Київського національного університету технологій та дизайну за технологією наведеною у табл. 1.

Для встановлення ефективності розробленої технології використана діюча технологія Баришівського шкіряного заводу (контрольна). Оброблення голини перед дубленням і подальші формувальні процеси проведені у лабораторному барабані об'ємом 18 $дм^3$ при його обертанні зі швидкістю 10–12 $хв^{-1}$. Використання лабораторного підвісного барабану дозволяє відтворити умови проведення рідинних обробок в реальних умовах виробництва. Перед дубленням голина була знезолена і м'якшена. У подальшому недвоєний напівфабрикат пікелювали за розробленою технологією при pH 2,6–2,8 і менших витратах води та хлориду натрію у 1,5 рази порівняно з контрольною технологією. При цьому тривалість процесу пікелювання зменшена у 1,7 рази. На відпрацьований розчин дозуємо АКЕА АК, а через 10 хв обертання барабана до реакційної системи додаємо ОСХ. Після повного профарбування напівфабрикату сполуками хрому підвищуємо їх основність додаванням оксиду магнію до pH розчину 4,0–4,2.

На першій стадії взаємодії АКЕА АК з пікельованим напівфабрикатом цей реагент легко дифундує у його структуру. Водночас відбувається руйнування водневих міжмакромолекулярних зв'язків з утворенням аналогічних зв'язків атомів кисню і азоту органічної солі з пептидними групами колагену. З підвищенням pH робочого розчину йонізовані карбоксильні групи й аміногрупи колагену взаємодіють з атомами кисню і азоту органічної

Таблиця 1

Технологія дублення і до дублювання напівфабрикату шкур ВРХ

Процес : реагент	Витрати, %[1] і тривалість в технології	
	розробленій	діючій
Пікелювання : вода 23–25 °С + NaCl + H—COOH (85 %) + H_2SO_4 (100 %)	40 % + 4 %; 10 хв + 0,25 %; 10–15 хв + 0,5 %; 3,5–4 год	60 % + 6–7 %; 10–15 хв + 0,3 %; 10–20 хв + 0,8–1,2 %; 6–7 год
Дублення : АКЕА АК + ОСХ осн. 35 %, ОСХ осн. 36–42 %* + MgO, Na_2CO_3*	+ 0,8; 10 хв + 1,2 Cr_2O_3; 1 год 0,25 за 2 рази через 30 хв.; 5 год	– 2 % Cr_2O_3 за 2 рази з інтервалом 1 год; 0,4 %; за 2–3 рази через год; 10–12 год
Двоїння на товщину 1,3–1,4 мм		
Промивання : вода 30°С + Н-СООН + АКЕА АК, ПАР тератекс*	150 % + 0,2 % 0,2 %; 40 хв	200 % + 0,2 % 0,2 %; 1 год
Додублювання: вода 30 °С + H—COOH + синтан SMA-678 + АКЕА АК, сульфірол HF-377* + ОСХ осн. 36 %, ОСХ осн. 38–42 %* + Форміат натрію	100 % + 0,25; 10 хв 1,0 %; 20 хв 0,8 %; 10 хв 1,2 % Cr_2O_3; 0 год 0,6 %; 30 хв	150 % + 0,3 %; 10 хв 1,5 %; 25 хв 1,0 %; 20 хв 2 % Cr_2O_3; 1,5 год 1 %; 1 год

Примітки. 1. Витрати реагентів у відсотках маси голини та двоєного напівфабрикату відповідно стосуються процесів дублення і додублювання;

*2. * відноситься до діючої технології.*

солі. Ці зміни в колагені підтверджуються зниженням його $T_{сс}$ з 64 °С до 58–56 °С за сорбції АКЕА АК в кількості 3,6 % маси колагену [12]. Отже завдяки взаємодії АКЕА АК з колагеном дерми відбувається активація та пластифікація структури шкіряного напівфабрикату.

У подальшому при додаванні у реакційну систему ОСХ АКЕА АК також взаємодіє з комплексними сполуками хрому. Внаслідок найвищої спорідненості атома кисню гідроксильної групи АКЕА АК з йоном хрому, ці групи легко заміщують аквагрупу внутрішньої сфери діядерного хромового комплексу. При цьому карбонільні групи АКЕА АК утворюють побічний зв'язок з катіоном хрому. Водночас зростає різниця електронної густини між киснем і воднем гідроксильної групи АКЕА АК, що сприяє відщепленню атома водню та його міграції у зовнішню сферу комплексної сполуки хрому до групи —SO_4 і відтягуванню електронної густини кисню карбонільної групи АКЕА АК до вуглецю. Внаслідок цього йонний зв'язок угрупування —$O^- \cdot NH_3^+$– АКЕА АК розривається з приєднанням водню аміногрупи до кисню карбонільної групи органічної солі. Звільнена аміногрупа АКЕА АК взаємодіє з катіоном хрому з утворенням стійкого п'ятичленного циклу, що сприяє взаємодії активних груп колагену, насамперед карбоксильних, з комплексними сполуками хрому при заміщенні нею молекули води, розташованої у трансположенні. Це підтверджується зниженням pH середовища на 1,0 протягом доби.

На відміну від розробленої технології хромового дублення витрати ОСХ у діючій технології підвищені у 1,7 рази. При цьому тривалість процесу дублення за розробленою технологією зменшена більше ніж у два рази.

Для отримання шкіри необхідної товщини дублений напівфабрикат двоїться на двоїльно-стрічкові машині прохідного типу. При цьому відбувається деяке зниження $T_{сс}$ двоєного напівфабрикату в результаті нерівномірного розподілу сполук хрому в структурі недвоєного напівфабрикату. Для цього підвищуємо ступінь його структурування шляхом додублювання. Перед додублюванням напівфабрикат промивають з додаванням мурашиної кислоти і АКЕА АК протягом 10 хв. Після зливання відпрацьованого розчину у барабан наливають воду і для зниження pH напівфабрикату додають мурашину кислоту, а через 10 хв обертання барабана – синтан SMA-678 для зміцнення лицьового шару напівфабрикату. Через 20 хв в барабан вводять АКЕА АК і через 10 хв перемішування у систему дозують хромовий дубитель, основність якого підвищують форміатом натрію через одну годину протягом 30 хв.

Введення АКЕА АК на стадії додублювання супроводжується взаємодією цієї органічної солі з структурованим колагеном за участю йонізованих груп кисню і азоту. При цьому аміногрупи і пептидні групи колагену дерми, що не приймали участі у взаємодії при дубленні з комплексними сполуками хрому, вступають у взаємодію з ними при додублюванні. Водночас відбувається взаємодія колагену за участю атомів кисню і азоту пептидних груп, в тому числі й аміногруп, колагену з комплексними йонами хрому. При цьому зменшуються витрати сполук хрому при додублюванні у 1,7 рази і скорочується тривалість технологічного процесу в 1,6 рази. Процес дублення хромового напівфабрикату завершували підвищенням pH технологічного розчину до значення 4,8 при додаванні алюмокалієвого галуну маскованого форміатом натрію. Після цього виконували комплекс сушильно-зволожувальних процесів і операції за стандартною технологією та визначали фізико-хімічні властивості отриманого напівфабрикату (табл. 2).

З наведених даних видно, що недвоєний напівфабрикат хромового дублення, отриманий за розробленою технологією характеризується більш рівномірним пошаровим розподілом сполук хрому на 11,0 % порівняно

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості напівфабрикату хромового дублення

Показник напівфабрикату	Технологія	
	розроблена	діюча
Дубленого: $T_{гс}$, °С	110 / 105	109 / 102
вмісту Cr_2O_3, %	3,91 / 4,16	4,71 / 5,13
α	0,91	0,82
мінеральних речовин, %	7,23 / 8,17	8,24 / 9,38
Пористість напівфабрикату, %, знезоленого	60,0	60,0
– м'якшеного	69,0	69,0
– дубленого	63,0 / 65,0	62,0 / 63,5
Межа міцності при розриванні, МПа	29,0 / 16,0	27,0 / 15,5
Подовження при напруженні 10 МПа, %	11,0 / 21,0	9,0 / 19,0

Примітка. У чисельнику і знаменнику наведені результати дублення відповідно недвоєного і двоєного напівфабрикату.

з контрольною технологією. При цьому вміст сполук хрому в напівфабрикаті є меншим на 17,0 %. Разом з тим за величинами $T_{гс}$ і пористості отримані зразки за розробленою та контрольною технологіями практично не відрізняються. Слід зауважити, що для дублення напівфабрикату в обох випадках використано зразки однакової пористості після процесів знезолювання та м'якшення.

Після двоїння шкіряний напівфабрикат, отриманий за розробленою і контрольною технологіями, характеризується підвищеним вмістом сполук хрому в структурі порівняно з недвоєним напівфабрикатом відповідно на 6,4 % та 8,9 % зі зниженням $T_{гс}$. При цьому вміст сполук хрому в першому випадку є меншим на 23,0 %. Аналогічний ефект спостерігається і для вмісту мінеральних сполук в шкіряному напівфабрикаті. Такі зміни вмісту сполук хрому і мінеральних речовин після двоїння напівфабрикату обумовлені їх вищим вмістом у лицьовому шарі недвоєного напівфабрикату. При цьому дещо підвищується пористість двоєного напівфабрикату. Водночас міцність двоєного напівфабрикату знижується в результаті видалення значної частини потужного сітчастого шару з високим кутом переплетення пучків колагенових волокон. Разом з тим підвищується подовження зразків напівфабрикату при напруженні 10 МПа.

Результати дослідження фізико-хімічних властивостей шкіряного напівфабрикату після його додублювання наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Фізико-хімічні властивості додубленого напівфабрикату

Показник напівфабрикату	Технологія	
	розроблена	діюча
Додубленого, $T_{гс}$, °С:	112,0	109,0
вмісту Cr_2O_3, %	5,56	6,76
мінеральних речовин, %	8,32	9,68
Пористість, %	63,0	61,5
Межа міцності при розриванні, МПа	22,0	20,6
Подовження при напруженні 10 МПа, %	20,5	18,0

З отриманих даних видно, що додублений напівфабрикат за розробленою технологією відрізняється від напівфабрикату, отриманого за діючою технологією меншим вмістом сполук хрому на 21,6 % при вищому значенні $T_{гс}$. При цьому пористість зразків порівняно з двоєним напівфабрикатом після дублення дещо зменшується. Водночас міцність напівфабрикату підвищилась відповідно на 38,0 і 32,0 % при зменшенні його подовження при 10 МПа. Отже, з отриманих даних видно, що напівфабрикат, виготовлений за розробленою технологією після додублювання характеризується вищим ступенем структурування порівняно з діючою технологією. Разом з тим менші витрати сполук хрому на стадіях дублення-додублювання в 1,7 рази при зменшенні тривалості цих процесів в 1,9 рази свідчить про вищу ефективність розробленої технології виготовлення еластичної шкіри.

Висновки

Досліджено процеси хромощадного дублення недвоєного напівфабрикату і додублювання хромового напівфабрикату з використанням алкілкарбоксиетаноламінів аліфатичних кислот фракції C_{7-9}. Процес дублення недвоєного напівфабрикату з сировини великої рогатої худоби важкої маси завдяки використанню поверхнево-активного алкілкарбоксиетаноламіну дає можливість отримати шкіряний напівфабрикат з вищою пошаровою рівномірністю розподілу сполук хрому. При цьому витрати хромового дубителя зменшено в 1,7 рази порівняно з існуючою технологією. Встановлено вплив зміни структури недвоєного і двоєного напівфабрикату на особливості взаємодії основних сполук хрому з колагеном дерми в присутності поверхнево-активного алкілкарбоксиетаноламіну. Блокування молекулами алкілкарбоксиетаноламіну карбоксильних груп колагену сприяє дифузії

в дерму напівфабрикату сполук хрому та їх взаємодії з молекулами алкілкарбоксиетаноламіну. У подальшому атоми хрому взаємодіють з йонізованими карбоксильними групами колагену з утворенням внутрішньо координаційних ковалентних зв'язків хром-колаген.

При додублюванні менш активні пептидні групи колагену вступають у взаємодію з комплексними сполуками хрому вищої основності. При цьому підвищується ступінь структурування колагену напівфабрикату, його міцність і термостійкість.

Порівняльний аналіз технологій свідчить про переваги процесів дублення та додублювання перед існуючими, що полягають у менших витратах екологічно небезпечних сполук хрому, води та скороченні тривалості відповідно в 1.7, 1.4 і 2,1–2,2 рази. Це дає підстави вважати, що розроблені дубильно-додублювальні процеси є хромощадними і можуть бути екологічно орієнтованими та ефективно використовуватись при розробленні технологій виготовлення еластичних шкіряних матеріалів з інших видів сировини. При цьому впровадження розробленої технології не потребуватиме переоснащення шкіряного підприємства.

Список використаної літератури

1. Liu X., Wang Y., Wang X., Han T., Wang W., Jiang H. A salt-free pickling and chrome-free tanning technology: a sustainable approach for cleaner leather manufacturing. *Green Chemistry*. 2022. Vol. 24, № 5. P. 2179–2192. https://doi.org/10.1039/D1GC04105C

2. Ніконова А. В., Андреєва О. А., Майстренко Л. А. Визначення оптимальних умов процесу титанового дублення в присутності полімерної сполуки на основі малеїнової кислоти. *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. 2016. № 1. С. 196–201.

3. Майстренко Л. А., Андреєва О. А., Коляда М. К. Дослідження процесу хромового дублення із застосуванням полімерного матеріалу – похідної малеїнової кислоти. *Технології та дизайн*. 2013. № 4 (9). С. 1–13.

4. Andreyeva O., Nikonova A., Maistrenko L. Investigation on polymer-mineral tanned leather. Properties. *Solid State Phenomena*. 2017. Vol. 267. P. 98–102. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.267.98

5. Kudabayeva A., Abzalbekuly B., Dandar U., та ін. New Technology for Production of Leather for Gloves and Fancy Goods. *Tekstil ve konfeksiyon*. 2020. Vol. 30, № 4. P. 270–275. https://doi.org/10.32710/tekstilvekonfeksiyon.650595

6. Паламар В. А., Марухленко М. О., Мокроусова О. Р. Застосування хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту для стабілізації колагенової структури дерми. *Східно-європейський журнал передових технологій*. 2015. Т. 3, № 6(75). С. 36–42.

7. Marukhlenko M. O., Palamar V. A., Mokrousova O. R. Stabilizing derma collagen structure with modified dispersions of montmorillonite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 111(1). P. 1–8. DOI 10.1088/1757-899X/111/1/012023

8. Плаван В. П., Ковтуненко О. В., Каташинський А. С. Застосування хітозану у виробництві шкір. Удосконалення процесу хромового дублення. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2009. № 3. С. 53–59.

9. Zhang Xu, Chattha Sadaqat Ali, Song Jinzhi, Zhang Chunxiao, Peng Biyu. An integrated pickling-bating technology for reducing ammonia-nitrogen and chloride pollution in leather manufacturing. *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 375. 134070. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134070

10. Yao Q., Li C., Huang H., та ін. The relationship between the structure of hyper-branched polymer and its effect on high exhaust chrome in reduced chrome tanning. *JALCA*. 2017. Vol. 112, № 5. P. 153–161.

11. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. 2-ге вид., перероб. і доп. Київ : Фенікс, 2006. 340 с.

12. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів : монографія : у 2 ч. Ч. 1 / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, В. П. Плаван, Е. Є. Касьян, О. Г. Жигоцький ; за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2011. 438 с.

References

1. Liu, X., Wang, Y., Wang, X., Han, T., Wang, W., & Jiang, H. (2022). A salt-free pickling and chrome-free tanning technology: A sustainable approach for cleaner leather manufacturing. *Green Chemistry*, 24(5), 2179–2192. https://doi.org/10.1039/D1GC04105C

2. Nikonova, A. V., Andreeva, O. A., & Maistrenko, L. A. (2016). Vyznachennia optymalnykh umov protsesu tytanovoho dublennia v prysutnosti polimernoi spoluky na osnovi maleinovoi kysloty. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Tekhnichni nauky*, (1), 196–201.

3. Maistrenko, L. A., Andreeva, O. A., & Koliada, M. K. (2013). Doslidzhennia protsesu khromovoho dublennia iz zastosuvanniam polimernoho materialu – pokhidnoi maleinovoi kysloty. *Tekhnolohii ta dyzain*, 4(9), 1–13.

4. Andreyeva, O., Nikonova, A., & Maistrenko, L. (2017). Investigation on polymer-mineral tanned leather. Properties. *Solid State Phenomena*, 267, 98–102. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.267.98

5. Kudabayeva, A., Abzalbekuly, B., Dandar, U., et al. (2020). New technology for production of leather for gloves and fancy goods. *Tekstil ve konfeksiyon*, 30(4), 270–275. https://doi.org/10.32710/tekstilvekonfeksiyon.650595

6. Palamar, V. A., Marukhlenko, M. O., & Mokrousova, O. R. (2015). Zastosuvannia khrom-modyfikovanykh dyspersii montmorylonitu dlia stabilizatsii kolahenovoi struktury dermy. *Skhidno-ievropeiskyi zhurnal peredovykh tekhnolohii*, 3(6[75]), 36–42.

7. 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

8. Plavan, V. P., Kovtunenko, O. V., & Katashynskyi, A. S. (2009). Zastosuvannia khitozanu u vyrobnytstvi shkir. Udoskonalennia protsesu khromovoho dublennia. *Visnyk KNUTD*, (3), 53–59.

9. Zhang, Xu; Chattha, Sadaqat Ali; Song, Jinzhi; Zhang, Chunxiao; Peng, Biyu. (2022). An integrated pickling-bating technology for reducing ammonia-nitrogen and chloride pollution in leather manufacturing. *Journal of Cleaner Production*, 375, 134070. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134070

10. Yao, Q., Li, C., Huang, H., et al. (2017). The relationship between the structure of hyper-branched polymer and its effect on high exhaust chrome in reduced chrome tanning. *JALCA*, 112(5), 153–161.

11. Danylkovych, A. G. (2006). *Praktykum z khimii i tekhnolohii shkiry ta khutra* (2-he vyd., pererob. i dop.). Kyiv : Feniks.

12. Danylkovych, A. H., Lishchuk, V. I., Plavan, V. P., Kasian, E. Ye., Zhyhotskyi, O. H. (2011). *Ekologichno oriientovani tekhnolohii vyrobnytstva shkirianykh ta khutrovykh materialiv dlia stvorennia konkurentospromozhnykh tovariv: monohrafiia* (Ch. 1). Kyiv : Feniks.