

Винахід відноситься до шкіряного виробництва, а саме до способу обробки шкіри, і може бути застосований при дубленні шкір.

Відомий спосіб обробки шкіри шляхом дублення нікельованої голини розчином основних хромових сполук при температурі 20 - 30°C, pH = 1,5 - 4,2. Для досягнення бажаних властивостей шкіри дубильний розчин повинен містити 1,5 - 4,5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від ваги голини. Готовий дублений напівфабрикат містить 3,5 - 5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у розрахунку на суху вагу шкіри. [В.А. Журавський, Е.Є. Касьян, А.Г. Данилкович. Технологія шкіри та хутра. - К.: ДАЛПУ, 1996, с.348-357]. Недоліком відомого способу є значна витрата дубильних сполук хрому та значний вміст оксиду хрому в стічних водах – 3-8г/л.

Відомий спосіб обробки шкіри, який включає сумісний процес нікелювання та першої фази дублення хромовмісним кислотним гідролізатом хромової стружки [Авт.св. SU №1546490, М. Кл. С 14 С 1/08, 3/06, 1990]. Білковий гідролізат одержують низькомолекулярним способом з низьким вмістом основного продукту (12 - 15%), тому він погано закріплюється у шкірі, шкіра ненаповнена. Проведення додаткових операцій проміжного стругання та контурування ускладнює технологічний процес.

Відомий також спосіб обробки шкіри шляхом дублення пікельованої голини сполуками хрому і додублення-наповнення. Додублення-наповнення шкір здійснюють диціандіамідним дубителем, який модифікований продуктами гідролізу хромової стружки (прототип) [Авт.св. SU №1608223, М. Кл. С14 С 3/06, 3/18, 1990]. Цей спосіб потребує проведення двохфазного дублення основними сполуками хрому та послідовного додублення-наповнення при рК= 1,5 - 2,0; температурі 60 - 65°C; протягом 1,0 - 1,5 годин при витраті модифікованого дубителя у кількості 3 - 4% від ваги струганих шкір, а це в свою чергу ускладнює проведення технологічного процесу обробки шкіри.

В основу винаходу покладено задачу створити такий спосіб обробки шкіри, в якому шляхом зміни порядку виконання дій у часі забезпечилось би спрощення технологічного процесу при підвищенні якості та зменшенні вмісту сполук хрому у відпрацьованій дубильній розчині.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі обробки шкіри шляхом дублення нікельованої голини сполуками хрому і додублення-наповнення, згідно з винаходом, процеси дублення нікельованої голини сполуками хрому і додублення-наповнення ведуть одночасно протягом 8 - 10 годин, а як сполуки хрому використовують екстракт, отриманий при відновленні біхромату попередньо диспергованими шкіряними відходами, розчиненими у сірчаній кислоті, в кількості 1,6 - 2,0% у розрахунку на оксид хрому від ваги голини.

Відомий спосіб одержання хромового екстракту шляхом відновлення біхромату, в якому як відновник використовують попередньо дисперговану хромову стружку, розчинену у сірчаній кислоті [Заяв. № 2000105862 від 00.10.17., М. Кл. С 14 С 3/00, рішення про видачу патенту України від 28.03.01]. Як диспергатори використовують водні розчини формаміду для одержання хромового дубителя формамідний модифікований (екстракту ХДФМ), диметилформаміду для одержання хромового дубителя диметилформамідний модифікований (екстракту ХДДМ) та уротропіну для одержання хромового дубителя уротропіновий модифікований (екстракту ХДУМ). Попереднє диспергування шкіряних відходів дозволяє одержувати модифіковані мурашиною кислотою та продуктами кислотного гідролізу стружки хромові комплекси. Присутність адендів мурашиної кислоти та амінокислотних залишків у внутрішній координаційній сфері цих комплексів дає можливість утворення великої кількості лабільних груп, які легко витісняються функціональними групами колагену.

Масковані органічними кислотами комплексні сполуки хрому мають більшу дубильну здатність, ніж хромові комплекси з неорганічними кислотними залишками. Органічні кислоти утворюють з солями хрому стабільні багатоядерні комплексні сполуки з аніонами цих кислот у внутрішній сфері комплексу. В їх присутності дубильні сполуки хрому здатні швидко проникати в дерму і взаємодіяти з активними групами колагену. [В.А. Журавський, Е.Є. Касьян, А.Г. Данилкович. Технологія шкіри та хутра. - К.: ДАЛПУ, 1996, с.254-255].

Використання хромових сполук за вищезгаданою заявкою в процесі обробки шкіри потребує раціональної побудови режиму обробки шкіри для досягнення рівномірного розподілу дубильних сполук у товщі дерми та їх оптимального зв'язування за рахунок змін порядку виконання дій у часі, що невідомо з літератури.

Застосування хромових дубильних екстрактів, модифікованих продуктами кислотного гідролізу, попередньо диспергованих шкіряних відходів, зокрема, в процесі дублення сприяє підвищенню зв'язування хромових комплексів з білком при дубленні, зменшує вміст сполук хрому у відпрацьованих дубильних розчинах, а також дозволяє одержувати шкіри з поліпшеними властивостями за рахунок одночасного наповнення шкіри залишками амінокислот, які утворюються під час кислотного гідролізу шкіряних відходів. Також застосування таких екстрактів дозволяє спростити технологічний процес за рахунок суміщення операцій дублення і додублення-наповнення.

Більш доцільно використовувати сполуки хрому в процесі обробки шкіри в кількості 1,6 - 2,0% у розрахунку на оксид хрому від ваги голини, протягом 8 - 10 годин. Використання більших витрат дубильних сполук хрому призводить до збільшення сполук хрому у відпрацьованих дубильних розчинах - збільшенню концентрацій хромових сполук у стічних водах, а це зменшує інтенсифікацію процесу хромового дублення. Зменшення витрат сполук хрому в процесі обробки, а також зменшення часу обробки шкіри, призводить до зменшення кількості фіксованих білком сполук хрому, що не дозволяє одержувати шкіри належної якості.

Запропонований спосіб дає можливість інтенсифікувати процес дублення, за рахунок більш повної сорбції хромових сполук шкірою та зменшення вмісту сполук хрому у відпрацьованій дубильній рідині, одержувати наповнені шкіри з гладкою лицевою поверхнею, а також спростити технологічний процес.

Спосіб може бути реалізований наступним чином.

Отмочно-зольні, переддубильні процеси виконували згідно типової методики виробництва шкір. До барабану розчин хромового дубителя заливали у два прийоми з інтервалом 30 хвилин. Через 3 - 4 години початку дублення при досягненні наскрізного профарбування голини підвищували основність дубителя розчином карбонату натрію у розрахунку 0,2 - 0,3% від ваги голини. Дублення голини бичини легкої проводили на відпрацьованій пікельній рідині при Рк=0,7 - 0,8; температурі 18 - 20°C та витраті солей хрому 1,6 - 2,0% від

ваги голини. Загальна тривалість дублення складала 8 - 10 годин. Наступні процеси нейтралізацію, жирування виконували згідно типової методики.

Приклад 1. В процесі обробки використовували дубильні сполуки хрому екстракту ХДФМ в кількості 1,6% у розрахунку на оксид хрому від ваги голини протягом 10 годин.

Приклад 2. В процесі обробки використовували дубильні сполуки хрому екстракту ХДФМ в кількості 1,8% у розрахунку на оксид хрому від ваги голини протягом 10 годин.

Приклад 3. В процесі обробки використовували дубильні сполуки хрому екстракту ХДФМ в кількості 2,0% у розрахунку на оксид хрому від ваги голини протягом 8 годин.

Приклад 4. В процесі обробки використовували дубильні сполуки хрому екстракту ХДДМ в кількості 1,6% у розрахунку на оксид хрому від ваги голини протягом 12 годин.

Приклад 5. В процесі обробки використовували дубильні сполуки хрому екстракту ХДДМ в кількості 1,8% у розрахунку на оксид хрому від ваги голини протягом 10 годин.

Приклад 6. В процесі обробки використовували дубильні сполуки хрому екстракту ХДДМ в кількості 2,0% у розрахунку на оксид хрому від ваги голини протягом 8 годин.

Приклад 7. В процесі обробки використовували дубильні сполуки хрому екстракту ХДУМ в кількості 1,4% у розрахунку на оксид хрому від ваги голини протягом 12 годин.

Приклад 8. В процесі обробки використовували дубильні сполуки хрому екстракту ХДУМ в кількості 1,8% у розрахунку на оксид хрому від ваги голини протягом 10 годин.

Приклад 9. В процесі обробки використовували дубильні сполуки хрому екстракту ХДУМ в кількості 2,0% у розрахунку на оксид хрому від ваги голини протягом 8 годин.

Приклад 10. В процесі обробки використовували дубильні сполуки хрому екстракту ХДУМ в кількості 2,2% у розрахунку на оксид хрому від ваги голини протягом 8 годин.

Приклад 11. В процесі дублення використовували дубильні сполуки хрому сухого хромового дубителя в кількості 2,0% у розрахунку на оксид хрому від ваги голини протягом 10 годин.

Результати за прикладами 1 - 11 представлені у таблиці, з якої видно, що запропонований спосіб обробки шкіри дозволяє отримувати напівфабрикат підвищеної якості, шкіри еластичні, наповнені, мають однакову товщину по всій площі. Поглинання і фіксація сполук хрому відбувається неоднаково і зумовлена властивостями хромових екстрактів, а саме природою відновників, застосованих для синтезу дубителя.

Підвищення температури зварювання за прикладами 5, 6, 8, 9 у порівнянні з прикладом 11 зумовлено присутністю у внутрішній сфері хромових комплексів синтезованих екстрактів амінокислотних залишків і адендів мурашиної кислоти. Також поліпшились наступні показники: вміст сполук хрому у відпрацьованій рідині зменшився у 1,6 - 2,2 рази; межа міцності при розтягування збільшилась у 1,1 - 1,3 рази; жорсткість зменшилась у 1,3 - 1,4 рази.

Зменшення вмісту дубильних сполук хрому у дубильному розчині до 1,4% (приклад 4) у розрахунку на оксид хрому від ваги голини, а також збільшення часу обробки напівфабрикату (приклади 4, 7) недоцільно тому, що не дозволяє отримувати напівфабрикат з належною температурою зварювання. При збільшенні вмісту дубильних сполук хрому у дубильному розчині до 2,2%

Таблиця

Показники	Приклади										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Температура зварювання напівфабрикату, °С	100	105	106	101	107	108	99	109	108	108	103
Вміст оксиду хрому у відпрацьованій рідині, г/л	2,0	2,4	2,5	1,8	1,6	1,7	1,1	1,3	1,8	3,0	2,9
Вміст оксиду хрому у шкірі, %	4,4	5,2	5,4	4,7	5,0	5,1	4,2	5,7	5,6	5,9	4,8
Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	2,0	2,2	2,3	2,1	2,7	2,8	2,1	3,1	2,9	2,9	2,4
Видовження при напруженні 10 МПа, %	30	33	35	31	34	34	29	38	36	35	32
Жорсткість, Н/м	55	45	40	51	42	39	56	38	41	42	54

(приклад 10) у розрахунку на оксид хрому від ваги голини водночас збільшується вміст сполук хрому у відпрацьованому дубильному розчині тому використання такої концентрації недоцільно.

Запропонований спосіб має наступні переваги:

інтенсифікує процес дублення, покращує використання солей хрому; дозволяє одержувати шкіру з

високою температурою зварювання;

дозволяє одержувати наповнені шкіри, з гладкою лицевою поверхнею та однакової товщини по всій площі, покращуючи якість готової шкіри;

значно зменшує забрудненість стічних вод за рахунок кращої відпрацьованості дубильного розчину;

дозволяє спростити технологічний процес за рахунок суміщення операцій дублення і додублення-наповнення.