

УДК 675.026

О.П. КОЗАРЬ\*, О.Р. МОКРОУСОВА\*\*

\* Київський національний університет технологій та дизайну

\*\*Київський національний торгово-економічний університет

## ЕКОЛОГІЧНО-ОРІЄНТОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗАСТОСУВАННЯ ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛІВ У ВИРОБНИЦТВІ ШКІРИ

*Дана стаття присвячена аналізу особливостей технологій формування структури дерми шкіряного напівфабрикату мінералами природного походження – монтморилонітом та кліноптилолітом. Показано, що даний напрям є перспективним та інноваційним, оскільки застосовувані високодисперсні мінерали є екологічними і технологічно-ефективними матеріалами, здатні корегувати та регулювати ефективність формування відповідних функціональних та гігієнічних властивостей готових шкір.*

*Ключові слова: шкіра, технології, виробництво, мінерал, монтморилоніт, кліноптилоліт, цеоліт, післядубильні процеси, модифікація, поліфункціональні властивості.*

O.P. KOZAR\*, O.R. MOKROUSOVA\*\*

\*Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv, Ukraine

\*\*Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv, Ukraine

## ENVIRONMENTALLY-ORIENTED TECHNOLOGY OF NATURAL MINERALS USE IN PRODUCTION OF LEATHER

### Abstract

*The literature contains much information about the use of natural minerals as ion exchanger, sorbent, catalysts for wastewater treatment. This is due to their unlimited number, low cost, wide range of structural and sorption properties and ease of use. However, few papers were devoted to the use of minerals in the production of leather material, that can adjust and regulate the efficiency of formation of dermis structure and relevant properties of finished leather.*

*This paper is devoted to analysis of modern ways of use of naturally occurring minerals in the leather industry and the possibility of creation of high-performance dermis structure with projected performance and hygienic indicators through a comprehensive selection of technologically efficient materials based on minerals.*

*The effectiveness of application of montmorillonite and zeolite minerals and organic-mineral composition based on them for filling-retanning of leather semi-finished product has been analyzed. Use of finely-dispersed minerals promotes alignment of topographic areas in thickness, increases the yield of leather on the area by avoiding bonding structural elements of the dermis. Changes in the microstructure of the dermis as a result of mineral filling contribute to improvement of performance and hygienic properties of finished leather, increase the efficiency of use of raw materials, reduce costs for chemicals, expand the range of materials, increase the production of environmentally friendly leather.*

*This stresses the possibility of successful use of mineral dispersions to produce leather, but demands additional scientific research on ways of minerals modification for varying the surface charge and particle size, of the mechanism of the dermis collagen interaction.*

*Depending on the type of mineral, modifying components, their ratio, environment and conditions of modification it is possible to obtain finished leather with different performance properties, from soft flexible leather to leather for special purpose.*

*Keywords: leather, technologies, manufacturing, mineral, montmorillonite, zeolite, clinoptilolite, modification, dispersion, polyfunctional properties.*

### Вступ

Основи створення конкурентоспроможних на світовому ринку виробів з натуральної шкіри полягають у розробці сучасних технологій шляхом використання хімічних матеріалів з технологічно-ефективними властивостями. Традиційний спосіб виробництва шкір передбачає багатоступінчасту обробку з використанням широкого спектру хімічних речовин, а, відповідно, і забруднення стічних вод. Ліквідація навіть невеликої кількості шкідливих компонентів із стічних вод є позитивним досягненням.

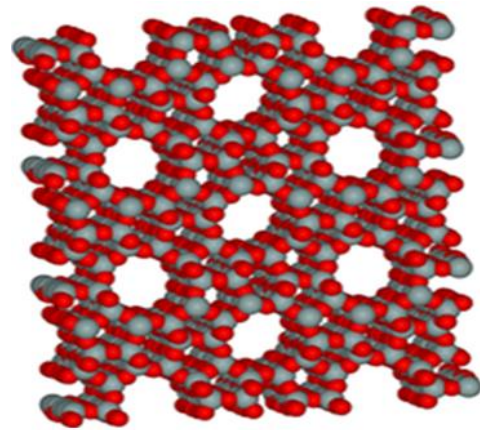
На сьогодні немає чітких науково обґрунтованих підходів щодо цілеспрямованого формування структури колагену. Низький рівень дифузії хімічних матеріалів, значна їх витрата та низький ступінь поглинання, високий залишок у стічних водах додублювальних, наповнювальних та жирувальних матеріалів, недостатня насиченість тону забарвлення в темні кольори показують необхідність розробки основ формування структури шкіри. Це може бути вирішено шляхом створення поліфункціональних матеріалів з заданими зарядними і структурними характеристиками та зміни структури колагену на відповідній стадії його обробки, що дозволить досягати необхідних технологічних ефектів.

Перспективним напрямом створення активних, поліфункціональних матеріалів є використання високодисперсних мінералів природного походження. Необмежена кількість природних мінералів, їх низька вартість, широкий спектр адсорбційних, іонообмінних, каталітичних, детоксиційних, бактеріцидних властивостей і простота використання дають змогу створити екобезпечні

конкурентоспроможні матеріали комплексної дії. Структурно-сорбційні властивості мінералів обумовлюють високий рівень хімічної і фізико-хімічної взаємодії з колагеном. У цілому це дає можливість прогнозувати і контролювати якість технологічних процесів і формувати структуру дерми з необхідним комплексом експлуатаційних властивостей шкіри, що і вказує на актуальність даного дослідження.

**Прогнозування ефективності використання монтморилоніту та цеоліту для формування структури дерми**

Уведення в дерму хімічних речовин та їх взаємодія з білком сприяє виробництву шкір із заданими властивостями. При цьому, якщо відмочувально-зольні процеси направлені на диспергування колагенової структури дерми та видалення неколагенових білкових речовин, а при дубленні відбувається фіксація отриманої мікроструктури, то завершальне формування об'єму дерми досягається післядубильними процесами. Саме під час додублювання-наповнювання, фарбування та жирування закладаються необхідні експлуатаційні й гігієнічні властивості готових шкір, серед яких показники комфортності, жорсткості, м'якості, маса, гігієнічні та теплозахисні властивості [1]. Особливості будови колагену дозволяють цілеспрямовано змінювати та перетворювати його волокнисту структуру під час технологічних обробок та впливати на пористість, колоїдно-хімічні, фізико-механічні та деформаційні властивості з урахуванням кінцевого цільового призначення готової шкіри.



**Рис. 1. Мікропориста молекулярна структура мінералів пластинчастої структури**

**Мета даного дослідження** – аналіз сучасних способів застосування у шкіряному виробництві природних мінералів та можливість створення високоефективної структури дерми з прогнозованими експлуатаційними та гігієнічними показниками шляхом комплексного підбору технологічно-ефективних матеріалів на мінеральній основі.

**Об'єкти даної роботи** – сучасні технології та матеріали для післядубильних процесів виробництва шкір різного цільового призначення.

Сучасні технології виробництва шкір для верху взуття, одягу, оббивки меблів та інших видів м'яких шкір обов'язково передбачають такі післядубильні процеси, як додублювання та наповнювання, до основних завдань яких відносяться:

- додаткове формування структури дерми;
- вирівнювання неоднорідності структури за топографічними ділянками;
- ущільнення лицьового шару та підвищення його зв'язку з сітчастим шаром;
- покращення всмоктувальної здатності поверхні лицьових та шліфованих шкір до покривного фарбування для отримання покривної плівки, яка характеризується високою адгезією, стійкістю до тертя та багаторазового згинання зі збереженням повноти, еластичності та грифу лицьової поверхні.

Для створення високоефективної структури дерми з достатніми експлуатаційними та гігієнічними показниками використовують комплексне наповнювання-додублювання розчинами та дисперсіями полімерів, синтетичними та рослинними дубителями, аміно- та диціандіамідними смолами. Загальна витрата додублювально-наповнювальних матеріалів складає 18-20 % від кількості струганого напівфабрикату. Недоліками такого комплексного застосування є нерациональне використання хімічних матеріалів та передумови забруднення навколишнього середовища [1].

У роботі проаналізовано дію додублювальних та наповнювальних реагентів для модифікації шкіряного напівфабрикату, до складу яких входять природні мінерали. В основі успішного застосування мінералів у виробництві шкіри та якісного формування структури лежать їх специфічні колоїдно-хімічні властивості. Полідисперсність (у тому числі і нанорівень) високодисперсних мінералів, анізотропія форми, діелектрична природа їх частинок, своєрідна хімія, реакційна здатність та висока питома поверхня дозволяють у широкому аспекті одночасно впливати на різні структурні рівні колагену та взаємодіяти з різнофункціональними групами білка. До того ж широкий спектр колоїдно-хімічних властивостей мінералів створює широкі перспективи для їх модифікації та міцної фіксації багатозарядних аніонів, гідроксокомплексних катіонів, ПАР, барвників, чим відкривають можливості для розробки ряду сучасних матеріалів (катализаторів, сорбентів, пігментних концентратів, наповнювачів шкір тощо) та створення нанотехнологій на їх основі.

Відповідно до технологічних вимог, що висуваються для матеріалів виробництва шкіри, доцільнішим є застосування мінералів, які характеризуються максимальною ємністю обміну, високою дисперсністю та питомою поверхнею, а також помірною гідрофільністю. Цим вимогам у більшій мірі задовольняють природні мінерали бентоніт (монтморилоніт (ММТ)) і цеоліт (клинтоптілоліт (КПТ)), у

менший – палигорськіт, гідрослюда, каолінит, вермікуліт, суміш монтморилоніту та палигорськіту.

Монтморилоніт відносять до групи шаруватих алюмогідросилікатів пластинчастої структури, а в клиноптилоліті (рис. 1) тетраедри сильно зв'язані в одній площині й слабо у перпендикулярному напрямку [2]. Завдяки дуже високій дисперсності (1–10 мкм) й питомій поверхні (20–800 м<sup>2</sup>/г) мінерали активно вступають у різні фізико-хімічні взаємодії.

**Аналіз технології використання монтморилоніту у шкіряній промисловості**

Широка різноманітність додублювальних-наповнювальних матеріалів обумовлює складність розробки і впровадження інноваційних способів обробки шкіряного напівфабрикату з урахуванням цільового призначення готових шкір. При цьому слід враховувати те, що процеси додублювання-наповнювання повинні бути узгоджені з подальшими процесами фарбування, емульсійного жирування та покривного фарбування.

Сучасні світові науково-дослідні роботи з метою підвищення екологічності шкіряного виробництва та розширення асортименту матеріалів широко направлені на використання композицій на основі бентонітових глин [3-12].

Так, у роботах [3-6] автори рекомендують використовувати композиції для додублювання-наповнювання, що включають ММТ та поліакрилову кислоту, та можуть бути отримані як механічним перемішуванням, так і в результаті "щеплення" полімеру на мінералі (графт-співполімер). Органолептична порівняльна оцінка виявила переваги застосування графт-співполімеру для наповнювання, порівняно з контрольними зразками, що проявляється у більшій м'якості готової шкіри, гладкій лицьовій поверхні та приємному грифі. Такі важливі показники готової шкіри, як вихід її за площею, товщиною, об'ємом, авторами не представлено. Представлений аналіз фізико-механічних властивостей вказує на більш виражену здатність волокнистої структури дослідних шкір до орієнтації при деформації розтягування, що підтверджено показниками меж міцності при розтягуванні та надриві зразків (табл. 1).

Таблиця 1

**Показники фізико-механічних властивостей та хімічного складу шкір для верху взуття**

Показники шкіри	Контроль	ММТ	Суміш ММТ та поліметакрилової кислоти	Щеплення поліметакрилової кислоти на ММТ
Межа міцності при розтягуванні, МПа	18,5	26,2	27,0	27,4
Видовження при розриві, %	91	85	95	100
Межа міцності, МПа:				
- при розриванні;	16,4	23,0	25,2	26,7
- при продавлюванні кулькою.	48	50	52	57
Паропроникність, мг/см <sup>2</sup> ×год	8,5	9,0	8,5	9,0
Вміст в шкірі, %, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	4,5	3,3	2,8

У цілому, позитивним в даній роботі є те, що вперше проаналізовано вплив на експлуатаційні властивості шкір немодифікованих дисперсій ММТ та композицій на їх основі.

Відомо також спосіб обробки шкіряного напівфабрикату шляхом додублювання – наповнювання з використанням ММТ, активованого диспергатором у водному середовищі. У якості диспергатора використовують полімерні сполуки фосфору. При цьому, ММТ беруть у кількості 3,0...5,0 %, витрати полімерних сполук фосфору – 0,3...0,4 % від маси напівфабрикату.

Досліджено, що процес наповнювання хромового напівфабрикату композиційними матеріалами [7], що включає модифіковану дисперсію мінералу та акриловий наповнювач у співвідношенні 1:0,4, сприяє глибокій дифузії складу в міжмікрофібрилярні проміжки структури дерми напівфабрикату з наступним її елементарним поділом та стабілізацією. При цьому, можливий механізм дії мінерально-акрилової дисперсії при наповнюванні шкіряного напівфабрикату полягає в активуючій дії наночастинок мінералу та запобіганні процесу агрегування частинок акрилової дисперсії. Ефективне використання розробленого композиційного наповнювача при суміщенні з додублюванням рослинним дубителем дає можливість сформувати готові шкіри з підвищеною пластичністю та покращити до 15,0 % гігієнічні властивості, порівняно з традиційним методом обробки напівфабрикату (табл. 2). При цьому підвищується об'ємний вихід шкір на 11,4 % та зменшується різнотовщинність шкіри за топографічними ділянками у 1,5 рази при суттєво менших витратах матеріалів [7].

У роботах [8-12] виявлено позитивний вплив на ефективність додублювання-наповнювання хромового напівфабрикату наноконпозиційних матеріалів (АКР/ММТ), що включають Na–монтморилоніт (Na–ММТ) та синтезований у його присутності акриловий співполімер акрилової кислоти та акрилового альдегіду (АКР). У результаті сумішеного дублення напівфабрикату наноконпозицією АКР/ММТ та основним сульфатом хрому (0,5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) встановлено підвищення виходу дослідних шкір за товщиною, межі міцності при розтягуванні, надриві та продавлюванні шариком, зменшення еластичного видовження при фіксованому навантаженні. Електронно-мікроскопічні зображення зрізів шкір вказують, що додублювання

напівфабрикату за участю АКР/ММТ сприяє кращому розділенню структури. Результати досліджень, що представлені у табл. 3, вказують на суттєві відмінності фізико-механічних показників дослідних і контрольних шкір.

Таблиця 2

**Показники гігієнічних властивостей наповнених шкір**

Показник	Контроль	Модифікована дисперсія монтморилоніту та акриловий наповнювач		
		чепрак	пола	середнє
Пористість, %	58,8	69,4	61,2	65,3
Повітропроникність, $\text{см}^3/\text{см}^2 \times \text{год}$	376,9	461,5	404,5	433,0
Паропроникність, $\text{мг}/\text{см}^2 \times \text{год}$	2,9	3,5	3,1	3,3

Таблиця 3

**Показники шкір, отриманих дубленням з застосування нанокompatитів АКР/ММТ, акрилового полімеру АКР та хромового дубителя**

Спосіб обробки	Температура зварювання, °С	Товщина шкіри, %	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Міцність при продавленні шариком, Н/мм	Видовження, %	
					при розриві	еластичне
6,0% АКР/ММТ + 0,5 % $\text{Cr}_2\text{O}_3$	91	93,9	17,7	64,3	40,9	8,9
6,0 % АКР + 0,5 % $\text{Cr}_2\text{O}_3$	91	75,0	13,9	52,6	41,3	11,5
0,5 % $\text{Cr}_2\text{O}_3$	75	59,1	16,5	43,0	51,2	20,4
2,0 % $\text{Cr}_2\text{O}_3$	94	51,8	22,8	55,6	50,1	22,0

Автори відмічають переваги дублення шкір системою "АКР/ММТ +0,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ", порівняно з композицією "акриловий полімер+0,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ " практично за всіма показниками. Використання нанокompatиту АКР/ММТ активізує утворення в структурі колагену міцних місткових зв'язків дубильними сполуками хрому, що проявляється у підвищенні температури зварювання зразків шкіри на 16°C, порівняно зі зразками тільки хромового дублення.

Однак, у роботі не вказано про можливість координації у внутрішню сферу комплексних сполук хрому ОН-груп ММТ, що доступні для цих сполук, а також утворення водневих зв'язків між ОН-групами ММТ і пептидними групами колагену. У цілому, увага авторів, відповідно до механізму взаємодії нанокompatитів, зосереджена тільки на присутності акрилового полімеру і ні як не розкриває ролі та можливості взаємодії ММТ з колагеном дерми. Ймовірно, автори помиляються, враховуючи монтморилоніт у нанокompatиті АКР/ММТ інертною складовою, інакше, як пояснити суттєву зміну властивостей шкіри порівняно з використанням тільки системи "АКР + 0,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ".

У роботі [13] представлено спосіб обробки шкіряного напівфабрикату шляхом додублювання-наповнювання з використанням складу, що включає модифіковану дисперсію мінералу та лігносульфонату. Після додублювання-наповнювання здійснюють фіксуєчу обробку алюмокалієвим галуном і форміатом натрію. Використання високодисперсних мінералів для наповнювання хромового напівфабрикату сприяє вирівнюванню топографічних ділянок шкір по товщині, підвищує вихід шкір по площі за рахунок зменшення усадки шкір при висушуванні через уникнення склеювання структурних елементів дерми, покращення гігієнічних властивостей готових шкір (табл. 4).

Таблиця 4

**Показники якості готових шкір**

Показник	Модифікована дисперсія монтморилоніту та лігносульфонат натрію		Контроль
Зміна товщини шкір за топографічними ділянками, % товщини струганого напівфабрикату	Вороток	86	84
	Пола	94	93
	Огузок	94	92
	Середнє	91,3	89,7
Сортність готових шкір, %	91,2		91,1
Паропроникність, $\text{мг}/\text{см}^2$ за год	1,63		1,54
Пароємність за 1 год, %	0,53		0,49
Гігроскопічність, %	13,9		14,1

### Аналіз технології використання цеоліту у шкіряній промисловості

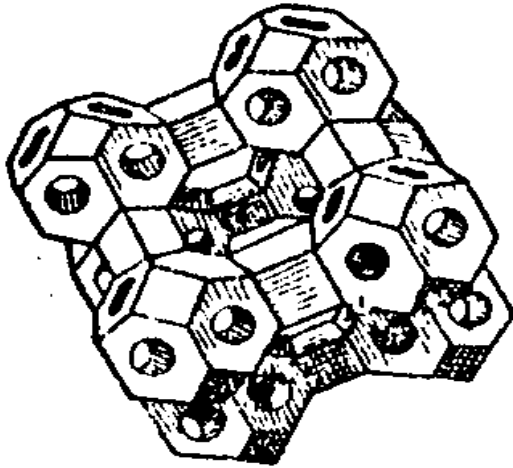


Рис. 2. Каркасна структура кристалу цеоліту

У літературі є багато відомостей про широке застосування іншої групи природних мінералів – цеолітів. Світові запаси цеолітової сировини оцінюються десятками мільярдів тон. З них основна частина припадає на США, Японію і країни СНД (по 10-20 млрд.т), та від 1 до 10 млрд.т виявлено в Італії, Югославії, Болгарії та деяких інших країнах. Цеоліти – ряд мінералів із тривимірним структурним скелетом (рис. 2), які утворюють системи порожнин та каналів, зайнятих катіонами і молекулами води (так звана «цеолітна вода»).

Якість цеолітів визначається вмістом активної речовини – клиноптилоліту, вміст руди якого в Україні становить 80 %, у Росії та Китаї 60-70 % та 50-55 % відповідно. За висновками фахівців [14], одним із найбільших родовищ цього мінералу у світі є родовище закарпатського цеоліту (Сокирницьке родовище, м. Хуст, Закарпатська обл., Україна). Його площа детальної розвідки 161 га, затверджені балансові запаси – 126,1 млн.т, концентрація

клиноптилоліту 65-75 %, тому не потребує збагачення.

Головною властивістю цеолітів, яка визначає їх надзвичайно широке застосування у побуті та промисловості, є саме наявність порожнин, вода яких може частково або повністю замінюватися шляхом іонного обміну та дегідратації іншими речовинами.

У працях [15-18] природні цеоліти використовують як багатофункціональні іонообмінники, сорбенти, каталізатори для вирішення екологічних завдань, очистки стічних вод. Автори [19] встановили позитивний вплив цеоліту на зносостійкість взуттєвого устілкового картону.

Висока термічна стійкість цеоліту Сокирницького родовища (до 700<sup>0</sup>С) дозволила авторам праць [20-23] використовувати його у ролі модифікатора клейових поліуретанових композицій і цим самим значно підвищувати термо- і теплостійкість клейових з'єднань (до 150-200<sup>0</sup>С), морозостійкість, водостійкість та інші фізико-механічні характеристики клейових швів. Це позитивно може бути використано для виробництва вогнестійкого спецвзуття та інших технічних потреб.

У шкіряному виробництві відомо використання природного цеоліту для консервування шкір [24], знежирювання хутрової овчини [25]. Однак, найбільша ефективність застосування дисперсій цеоліту та композицій на його основі прогнозується і частково спостерігається при використанні його у якості активного наповнювача шкіряного напівфабрикату на стадії післядубильних процесів.

Як відмічають автори [26-28], характерною особливістю застосування дисперсій цеоліту для мінерального наповнювання є ущільнення макропористої структури дерми, при цьому частинки мінералу заповнюють проміжки між структурними елементами дерми, що ефективно наповнює периферійні ділянки, збільшує товщину готових шкір, але незначно зменшує вихід шкір по площі.

Для дослідження процесу наповнювання дисперсіями цеоліту взяли типову методику проведення післядубильних процесів виробництва хромових шкір для верху взуття. У якості диспергатора використовували полімерні сполуки фосфору у кількості 10 % від маси сухого мінералу. Дослідження проводили на 6 групах зразків, отриманих за діючою технологією виробництва хромової шкіри для верху взуття ЗАТ «Чинбар». Кожна група включала 6 зразків розміром 50×150 мм, товщиною напівфабрикату після стругання 1,3-1,4 мм. Варіант наповнювання напівфабрикату з використанням для мінерального наповнювання *Танікор FTG* вважали контрольним. Усі рідинні процеси виконувались однаково для всіх партій, але з використанням різних наповнювальних матеріалів. Технологія додублювання-наповнювання передбачає дозування дисперсій цеоліту у дві стадії: на стадії обробки напівфабрикату акриловим наповнювачем та після додублювання квебрахо, схема якої представлена на рис. 3.

Оптимальними витратами дисперсій цеоліту за показниками виходу товщини, площі, маси та з урахуванням зростання уявної питомої ваги зразків при витратах 2,0-8,0 %, є витрати 4 % дисперсій цеоліту від маси струганого напівфабрикату (табл. 5). Після експериментальних і контрольної обробки та висушування зразки зволожувались, розбивались розтягуванням вручну, підсушувались при температурі 40<sup>0</sup>С. Після релаксації через 24 год на зразки наносили покривну фарбу за типовою методикою оздоблювання виробництва хромових шкір для верху взуття.

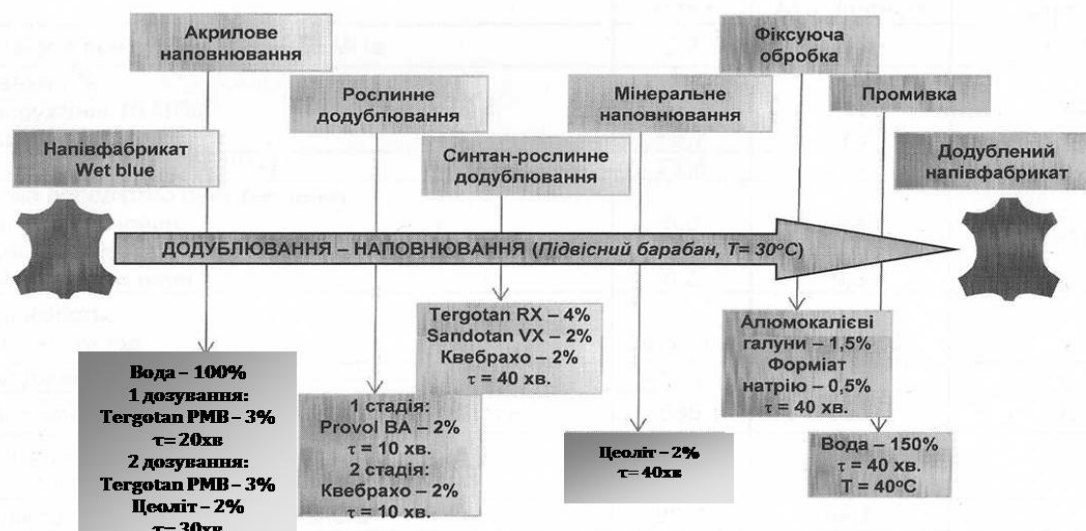


Рис. 3. Технологічна схема до дублювання-наповнювання з використанням модифікованих дисперсій цеоліту у кількості 4 % від маси струганого напівфабрикату

Таблиця 5

**Показники формування структури шкіри з використанням дисперсій цеоліту**

Показник*	Витрати дисперсій цеоліту, %					
	0	2,0	4,0	6,0	8,0	Контроль
Вихід шкір за товщиною, %:						
– чепрак	113,4	113,2	115,9	116,3	118,3	116,6
– пола	115,1	117,6	123,7	122,3	121,3	117,6
– середнє	114,3	115,4	119,8	119,3	119,8	117,1
Вихід шкір за площею, %:						
– чепрак	88,0	89,7	89,5	90,9	88,2	90,4
– пола	90,4	91,9	97,8	96,5	94,6	98,2
– середнє	89,2	90,8	93,7	93,7	91,4	94,3
Вихід шкір за масою, %:						
– чепрак	59,8	60,5	60,5	60,8	61,8	63,7
– пола	61,8	63,7	68,1	68,4	73,2	66,7
– середнє	60,8	62,1	64,3	64,6	67,5	65,2
Уявна питома маса, г/см <sup>3</sup>	0,528	0,586	0,592	0,604	0,607	0,589

\* - від показника струганого напівфабрикату

Відомо, що комплекси фізико-механічних, у тому числі деформаційних, а також гігієнічних властивостей, формуються на відповідних рівнях структури колагену. Встановлено, що фізико-механічні властивості шкіряного напівфабрикату формуються на мікрорівні колагенової структури і залежать від виду мінерального наповнювача, модифікуючих інгредієнтів, середовища та умов модифікації вискодисперсних мінералів, що потребує додаткових досліджень. Порівняльну характеристику показників формування структури та окремих експлуатаційних властивостей готових шкір, в залежності від виду мінерального наповнювача, представлено в табл. 6.

Таблиця 6

**Показники формування структури та експлуатаційних властивостей шкіри**

Показник	Шкіряний напівфабрикат		
	Наповнений модифікованою дисперсією ММТ	Наповнений модифікованою дисперсією КПТ	Контроль
1	2	3	4
Розривне навантаження, Н	487	428	396
Межа міцності при розриві, МПа	29	27	26

Продовження таблиці 6

1	2	3	4
Абсолютне видовження, мм:			
- при 10 МПа	13,3	12,3	15,3
- розриві	27,75	25,75	29,25
Умовний модуль пружності, МПа	34,4	32,8	32,3
Температура зварювання, °С	123	122	117
Гігроскопічність, %	10,25	9,93	8,09
Вологовіддача, %	8,24	9,03	7,55
Водопромоклість, хв:			
- у статичних умовах	88,4	50,2	28,4
- у динамічних умовах	14,4	14,1	11,2

Зміни мікроструктури дерми у результаті мінерального наповнювання зумовлюють підвищену міцність, зменшують видовження дерми та пояснюють підвищену температуру зварювання, а також такі гігієнічні показники, як гігроскопічність, вологовіддача, підвищення показника водопромоклості шкір у статичних та динамічних умовах. Такі ефекти від введення мінеральних наповнювачів у структуру дерми можуть бути позитивно використані під час виготовлення шкір підвищеної міцності, щільності, наприклад, підшовні шкіри, а також при виготовленні шкір спеціального призначення. Однак використання дисперсій цеоліту, його впливу на фізико-механічні, експлуатаційні та гігієнічні властивості готових шкір, потребує додаткових досліджень.

#### **Висновки**

Загальний аналіз наукових робіт свідчить про можливість створення високоефективної структури дерми з прогнозованими експлуатаційними та гігієнічними показниками шляхом комплексного підбору технологічно-ефективних матеріалів на основі природних мінералів. Це підкреслює можливість успішного використання мінеральних дисперсій для наповнювання та додублювання шкір, але вимагає додаткових наукових досліджень щодо способів модифікації вискодисперсних мінералів для варіювання заряду їх поверхні та розміру частинок, механізму взаємодій вискодисперсних мінералів монтморилоніту та кліноптилоліту з колагеном дерми.

Встановлено, що залежно від виду мінералу, модифікуючих інгредієнтів, їх співвідношення, середовища та умов модифікації можна отримати готові шкіри з різними експлуатаційними властивостями: від м'яких еластичних шкір до спеціальних шкір певного цільового призначення.

Поряд із цим, упровадження інноваційних технологій формування структури дерми дисперсіями мінералів дозволить підвищити ефективність використання сировини, якість та сортність готової продукції, зменшити витрати підприємства на хімічні матеріали, скоротити або замінити повністю використання дорогих синтетичних, рослинних матеріалів, розширити асортимент матеріалів для післядубильних процесів.

#### **Література**

1. Мокроусова О.Р. Наукові основи формування структури шкіри модифікованими вискодисперсними мінералами в післядубильних процесах: автореф. дис.. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: спец. 05.18.18 «Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра» / О.Р. Мокроусова. – Київ, 2012. – 41 с.
2. Пушаровский Д.Ю. Структурна мінералогія силікатів / Д.Ю. Пушаровский // Соросовский освітній журнал. – 1998. – №3. // <http://geo.com.ru/>
3. Lakshmiarayana Y.A novel water dispersible bentonite-acrylic graft copolymer as a filler cum retanning agent / Y. Lakshmiarayana, S.N. Jaisankar, S. Ramalingam, G. Radakrishnan // JALCA. – 2002. – Vol. 97, №1. – pp. 14-22. – ISSN 0002-9726
4. Chen Yi. Nanotechnologies for leather manufacturing: A review / Yi Chen, Fan and Bi Shi // JALCA. – 2011. – Vol. 106, № 8. – pp. 261–273. – ISSN 0002-9726.
5. Bao Y. Preparation of acrylic resin/montmorillonite nanocomposite for leather tanning agent / Yan Bao, Jianzhong Ma, Yan-Li Wangi // JALCA. – 2009. – Vol. 104, № 10. – pp. 352-358. – ISSN 0002-9726.
6. Zhang Xiaolei. Nanocomposites of acrylate-organsilicon resin/layered silicate for leather finishing / Zhang Xiaolei, Liu Qinglan, Zhang Weiping // JSLTC. – 2006. – Vol. 90, № 6. – pp. 250–254. – ISSN 0144-0322.
7. Мокроусова О. Р. Композиційні матеріали на основі вискодисперсних мінералів для наповнювання шкіряного напівфабрикату / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович, О. А. Охмат // Вісник ХНУТД. – 2007. – № 4. – С. 70–74.

8. Ma J. The preparation and application of a montmorillonite-based nanocomposite in leather making / Jianzhong Ma, Xinjiang Chen, Yun Chu et al. // JSLTC. – 2003. – Vol. 87, № 4. – pp. 131–134. – ISSN 0144-0322.
9. Mishra J.K. New Millable polyurethane/organoclay nanocomposite: preparation, characterization and properties / J. K. Mashra, I. Kim, C. S. Ha // Macromolecular Rapid communications. – 2003. – Vol. 24. – pp. 671-675. – ISSN 1022-1336.
10. Ma J. Z. The acrylic resin leather coating agent modified by nano-SiO<sub>2</sub> / J. Z. Ma, Z. J. Hu, L. Y. Liu // Journal of Composite Materials. – 2006. – Vol. 40. – pp. 2189-2193. – ISSN 0021-9983.
11. Mokrousova O.R. Formation of collagen structure of derma by mineral dispersions / O.R. Mokrousova, A.G. Danilkovich // Scientific proceedings of Riga Technical University. – 2007. – Series 1. – Part 14. – pp. 83-91.
12. Мокроусова О.Р. Екологічно безпечні матеріали для шкіряного виробництва / О.Р. Мокроусова, О.В. Ковтуненко, Е.С. Касьян // Екологічна безпека. – 2012. – №2. – С. 93-97.
13. Мокроусова О. Р. Адсорбція лігносульфонату натрію на гідроксохромовому монтморилоніті / О.Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2011. – № 2. – С.133-139.
14. Атлас цеолитов//<http://www.iza-sc.ethz.ch/>
15. Nikashina V.A. Environmental Application of Modified Natural Zeolites / V.A. Nikashina, B.F. Myasoedov // In: Natural Microporous Materials in Environmental Technology, P. Misaelides et al. (eds.). – 1999. – pp. 335-343.
16. Никашина В.А. Модифицированные природные цеолиты как многофункциональные ионообменники для решения экологических задач / В.А. Никашина, Э.М. Кац, И.Б. Серова, П.А. Гембицкий // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. Т.4, вып.5. – С. 579-591.
17. Nikashina V.A. Properties of combined sorbent- zeolite in fibre / V.A. Nikashina, G.V. Myasoedova, E.M. Kats, E.V. Kulbachevskaya, V.L. Tziperman, R.K. Idiatulov // Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications, J.M. Loureiro and M.T.Kartel (eds.), Springer, 2006. – pp. 213-217.
18. Ягольник С.Г. Дослідження термічної стійкості природного клиноптилоліту з різним ступенем подрібненості / С.Г. Ягольник, В.В. Кочубей, В.І. Троцький // Вісник національного університету „Львівська політехніка” „Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів – 2006. – № 553. – С. 222 - 225.
19. Козарь О.П. Вивчення впливу цеоліту на зносостійкість устілкового картону / О.П.Козарь, І.Г.Кривич, Т.М.Садовнікова // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки» Луцького національного технічного університету. – Луцьк, 2013. – Вип. 40. -с.112-117.
20. Козарь О.П. Особливості впливу цеоліту в клейовій композиції на міцність склеювання за підвищеної температури / О.П. Козарь, В.В. Олійникова, В.П. Коновал // Легка промисловість. – 2012. – №2. – С. 47-49.
21. Kozar O. P. Impact of zeolite on operating performance of polyurethane adhesive compositions / O.P. Kozar, V.V. Oliynikova, V.P. Konoval // Вісник Хмельницького національного університету. – 2012. – №6. – С. 85-88.
22. Kozar O. P. The issue of new highly heat-resistant adhesive compositions /O.P. Kozar, V.V. Oliynikova, V.P. Konoval and Yu.V. Myhalyna // Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference «Advanced Materials and System», (Bucharest, Romania, 27-29 September 2012) / L. Albu, V.Deselnicu. – Bucharest: Certex, 2012. – pp.131-134. – ISSN 2068-0783.
23. Kozar O.P. Improvement of thermal polyurethane adhesive compositions parameters by modification with zeolite /O.P. Kozar, V.V. Oliynikova, V.P. Konoval // Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference «Baltic Polymer Symposium», (Liepaja, Latvia, 19-22 September 2012) / J.Zicans, R. M. Meri. – Trans Tech Publication Ltd, Switzerland, 2013. -Key Engineering Materials. Vol.559. – pp.81-85. – ISSN 1013-9826.
24. Фордзюн Ю.І. Перспективи використання природного мінералу цеоліту для консервування шкур та виробництва натуральних шкір / Ю.І. Фордзюн, О.П. Козарь, Ю.О. Євчик //Праці II міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні екологічно-безпечні технології виробництва шкіри та хутра». – КНУТД, Київ, – 2005. – С. 18-19.
25. Kozar O.P. Alternative solution of the problem of preserving of skins on the bases of natural mineral / O.P.Kozar, Yu.I. Fordzyun, Migalina Yu.V. // Proceedings of the 3<sup>th</sup> International Scientific Conference «Light Industry – Fibrous Materials», (Radom, Poland, 17-18 November 2005) /K.Smiechowski. – Radom: Technical University in Radom, 2005. – pp. 195-197.
26. Козарь О.П. Оцінка релаксаційно-деформаційних характеристик шкір для верху взуття, наповнених природними мінералами / О.П. Козарь, О.Р. Мокроусова, В.П. Коновал // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2013. – №4. – С.107-115.
27. Kozar O.P. Deformation characteristics of genuine leather, manufactured using natural minerals / O.P. Kozar, O.R. Mokrousova, V.P. Konoval // Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Conference «Baltic Polymer Symposium», (Trakai, Lithuania, 18-21 September 2013) / R. Makuska. –Vilnius University, 2013. – p. 141.



28. Козарь О.П. Оцінка показників формостійкості шкір, модифікованих органічно-мінеральними композиціями / О.П. Козарь, О.Р. Мокроусова, Т.М. Віктор // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки» Луцького національного технічного університету. – Луцьк, 2013. – Вип. 41. – С. 135-137.

#### References

1. Mokrousova O.R. Naukovi osnovy formuvannya struktury shkiry modyfikovanyymi vysokodispersnyimi mineralamy v pislyadublynykh protsesakh: Autoref. dys. Na здобуття наук. Stupenia doct. tekhn. Nauk: spets. 05.18.18 "Tekhnolohia vztuttia, shkiryaniykh vyrobiv i khutra" / O.R. Mokrousova. – Kyiv, 2012. – 41 s.
2. Puscharovskyy D.Yu. Structurna mineralohia sylicativ / D.Yu. Puscharovskyy // Sorosovskyy osvitiy zhurnal. 1998. N3. // <http://geo.com.ru/>
3. Lakshmiarayana Y. A novel water dispersible bentonite-acrylic graft copolymer as a filler cum retanning agent / Y. Lakshmiarayana, S.N. Jaisankar, S. Ramalingam, G. Radakrishnan // JALCA. – 2002. – Vol. 97, №1. – pp. 14-22. – ISSN 0002-9726
4. Chen Yi. Nanotechnologies for leather manufacturing: A review / Yi Chen, Fan and Bi Shi // JALCA. – 2011. – Vol. 106, № 8. – pp. 261-273. – ISSN 0002-9726.
5. Bao Y. Preparation of acrylic resin/montmorillonite nanocomposite for leather tanning agent / Yan Bao, Jianzhong Ma, Yan-Li Wang // JALCA. – 2009. – Vol. 104, № 10. – pp. 352-358. – ISSN 0002-9726.
6. Zhang Xiaolei. Nanocomposites of acrylate-organsilicon resin/layered silicate for leather finishing / Zhang Xiaolei, Liu Qinglan, Zhang Weiping // JSLTC. – 2006. – Vol. 90, № 6. – pp. 250-254. – ISSN 0144-0322.
7. Mokrousova O.R. Compositytsiyni materialy na osnovi vysokodispersnykh mineraliv dlia napovnyuvannya shkiryaniho napivfabrykatu / O.R. Mokrousova, A.G. Danylkovych, O.A. Ohmat // Visnyk KNUTD. – 2007. – № 4. – P. 70-74.
8. Ma J. Z. The preparation and application of a montmorillonite-based nanocomposite in leather making / Jianzhong Ma, Xinjiang Chen, Yun Chu et al. // JSLTC. – 2003. – Vol. 87, № 4. – pp. 131-134. – ISSN 0144-0322.
9. Mishra J.K. New Millable polyurethane/organoclay nanocomposite: preparation, characterization and properties / J. K. Mashra, I. Kim, C. S. Ha // Macromolecular Rapid communications. – 2003. – Vol. 24. – pp. 671-675. – ISSN 1022-1336.
10. Ma J. Z. The acrylic resin leather coating agent modified by nano-SiO<sub>2</sub> / J. Z. Ma, Z. J. Hu, L. Y. Liu // Journal of Composite Materials. – 2006. – Vol. 40. – pp. 2189-2193. – ISSN 0021-9983.
11. Mokrousova O.R. Formation of collagen structure of derma by mineral dispersions/ O.R. Mokrousova, A.G. Danilkovich // Scientific proceedings of Riga Technical University. – 2007. – Series 1. – Part 14. – pp. 83-91.
12. Mokrousova O.R. Ekolohichno bezpechni materialy dlia shkiryaniho vyrobnytstva / O.R. Mokrousova, O. V. Kovtunencko, E.YE Kasian // Ekolohichna bezpeka. – 2012. – № 2. – P. 93-97.
13. Mokrousova O.R. Adsorbtsia lignosulphonatu na hidroksohromovomu montmorilloniti / O.R. Mokrousova, A.G. Danylkovych // Visnyk KNUTD. – 2011. – № 2. – S.133 - 139.
14. Atlas tseolytov // <http://www.iza-sc.ethz.ch/>
15. Nikashina V.A. Environmental Application of Modified Natural Zeolites / V.A. Nikashina, B.F. Myasoedov // In: Natural Microporous Materials in Environmental Technology, P. Misaelides et al. (eds.), 1999. – pp. 335-343.
16. Nykashyna V.A. Modifitsyrovannye prirodnye tseolity kak mnohofunktsyonalnye ionoobmenniki dlia reshenia ekologicheskikh zadach / V.A. Nykashyna, E.M. Katz, I.B. Serova, P.A. Hemybyskiy // Sorbtsyonye i hromatohraficheskie processy. – 2004. V.4, vyp.5 - s.579-591.
17. Nikashina V.A. Properties of combined sorbent-zeolite in fibre. / V.A. Nikashina, G.V. Myasoedova, E.M. Kats, E.V. Kulbachevskaya, V.L. Tziperman, R.K. Idiatulov // Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications, J.M. Loureiro and M.T. Kartel (eds.), Springer, 2006. – pp. 213-217.
18. Yagolnik S.G. Doslidzhennia termichnoi stiykosti pryrodnoho clynoptylolitu z riznym stupenem podribnenosti / S.G. Yagolnik, V.V. Kochubey, V.I. Trotskiy // Visnyk natsionalnoho universytetu "Lvivska Politehnika", "Khimia, tekhnolohia rechovyn ta ikh zastosuvannia." – Lviv, 2006. – № 553, p. 222 - 225.
19. Kozar O.P. Vychennia vplyvu Zeolitu na znosostykyt ustilkovoho kartonu / O.P. Kozar, I.H. Kryvych, T.M. Sadovnikova // Mizhuzivskyy zbirnyk "Naukovi notatky" Lutskeho Natsionalnoho Tekhnichnoho Universytetu. – Lutsk, 2013. – Vyp. 40. – p.112 -117.
20. Kozar O.P. Osoblyvosti vplyvu tseolitu v klejoviy kompozytsii na mitsnist skleyuvannya za pidvyschenoi temperatury / O.P. Kozar, V.V. Oliynikova, V.P. Konoval // Lehka promyslovist. – 2012. – № 2. – P. 47-49.
21. Kozar O. P. Impact of zeolite on operating performance of polyurethane adhesive compositions / O. P. Kozar, V.V. Oliynikova, V.P. Konoval // Visnyk Hmelnytskogo natsionalnoho universytetu – 2012. – №6. – P.85-88.
22. Kozar O. P. The issue of new highly heat-resistant adhesive compositions / O.P. Kozar, V.V. Oliynikova, V.P. Konoval and Yu.V. Myhalyna // Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference «Advanced Materials and System», (Bucharest, Romania, 27-29 September 2012) / L. Albu, V. Deselnicu. – Bucharest: Certex, 2012 – pp.131-134.- ISSN 2068-0783.
23. Kozar O.P. Improvement of thermal polyurethane adhesive compositions parameters by modification with zeolite / O.P. Kozar, V.V. Oliynikova, V.P. Konoval // Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference «Baltic Polymer Symposium», (Liepaja, Latvia, 19-22 September 2012) / J. Zicans, R. M. Meri. – Trans Tech Publication Ltd, Switzerland, 2013. -Key Engineering Materials. Vol.559. – pp.81-85. – ISSN 1013-9826.
24. Fordzyun Yu.I. Perspektyvy vykorystannia pryrodnoho mineralu tseolitu dlia konservuvannya shkur ta vyrobnytstva naturalnykh shkir / Yu.I. Fordzyun, O.P. Kozar, Yu.O. Yevchik // Pratsi II mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii "Suchasni ekolohichno-bezpechni tekhnolohii vyrobnytstva shkiry ta khutra" – KNUTD, Kyiv, 2005 – p.18 -19.
25. Kozar O.P. Alternative solution of the problem of preserving of skins on the bases of natural mineral / O.P. Kozar, Yu.I. Fordzyun, Migalina Yu.V. // Proceedings of the 3<sup>th</sup> International Scientific Conference «Light Industry – Fibrous Materials», (Radom, Poland, 17-18 November 2005) / K. Smiechowski. – Radom: Technical University in Radom, 2005. – pp. 195-197.
26. Kozar O.P. Otsinka relaksatsiyno-deformatsiynykh kharakterystyk shkir dlia verku vztuttia, napovnyenykh pryrodnymi mineralamy / O.P. Kozar, O.R. Mokrousova, V.P. Konoval // Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohiy ta dyzainu. – 2013. – № 4. – P.107 -115
27. Kozar O.P. Deformation characteristics of genuine leather, manufactured using natural minerals / O.P. Kozar, O.R. Mokrousova, V.P. Konoval // Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Conference «Baltic Polymer Symposium», (Trakai, Lithuania, 18-21 September 2013) / R. Makuska. – Vilnius University, 2013. – p.141.
28. Kozar O.P. Otsinka pokaznykiv formostykyty shkir, modyfikovanykh orhanichno-mineralnymi kompozytsiyamy / O.P. Kozar, O.R. Mokrousova, T.M. Victor // Mizhuzivskyy visnyk "Naukovi notatky" Lutskeho natsionalnoho tekhnichnoho universytetu. – Lutsk, 2013. – Vyp. 41. – p. 135 -137.