Научный журнал «Костюмология» / Journal of Clothing Science https://kostumologiya.ru

2024, Том 9, № 1 / 2024, Vol. 9, Iss. 1 https://kostumologiya.ru/issue-1-2024.html

URL статьи: https://kostumologiya.ru/PDF/09TLKL124.pdf

2.6.16. Технология производства изделий текстильной и легкой промышленности (технические науки)

Ссылка для цитирования этой статьи:
Новиков, И. Е. Применение комбинированных хромцинковых дубителей в производстве кож для верха обуви / И. Е. Новиков, В. И. Чурсин // Костюмология. — 2024. — Т. 9. — № 1. — URL: https://kostumologiya.ru/PDF/09TLKL124.pdf

For citation:
Novikov I.E., Chursin V.I. Application of combined chrome zinc tanning agents in the production of leather for footwear uppers. *Journal of Clothing Science*. 2024; 9(1): 09TLKL124. Available at: https://kostumologiya.ru/PDF/09TLKL124.pdf. (In Russ., abstract in Eng.)

УДК 675.024:675.042

Новиков Илья Евгеньевич
ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», Москва, Россия
Аспирант
E-mail: nic777@inbox.ru

Чурсин Вячеслав Иванович
ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», Москва, Россия
Профессор
Доктор наук, профессор
E-mail: mars8848@rambler.ru
РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=475787

Применение комбинированных хромцинковых дубителей в производстве кож для верха обуви

Аннотация. Экологические проблемы, связанные с использованием дубящих соединений хрома в производстве кожи и меха, вынуждают технологов предпринимать значительные усилия для сокращения их потребления, повышения степени отработки дубильных растворов, вплоть до исключения их, и переходу к бесхромовому дублению. Однако, уникальные свойства кож хромового дубления не позволяют полностью отказаться от применения соединений хрома. Перспективным направлением снижения загрязнения сточных вод солями хрома представляется разработка комбинированных дубителей, содержащих меньшее количество соединений хрома. В рамках диссертационного исследования в работе смесовым методом и методом восстановления бихромата натрия в кислой среде в присутствии солей цинка получены комбинированные дубители Цихром (смесовой) и Цихром С (синтезированный). В качестве восстановителя использована глюкоза. Соотношения компонентов при синтезе дубителей выбраны по результатам исследования комплексообразования в растворах хромового дубителя и солей цинка, выполненного ранее. Полученные дубители высушивали до порошкообразного состояния и определяли их растворимость в воде. Авторами изучена связь между технологическими особенностями хромцинкового дубления и свойствами получаемых кож, реализована технология обработки голья комбинированными хромцинковыми дубителями. Испытания показали, что температура сваривания полуфабриката комбинированного дубления составляет 92–96ºС. Изучены

физико-механические свойства экспериментальных образцов, которые показали, что экспериментальные образцы незначительно отличаются друг от друга и соответствуют требованиям, предъявляемым к кожам для верха обуви. Методом релаксационной спектроскопии установлено отсутствие существенных различий в спектрах образцов, полученных при дублении комбинированными дубителями и стандартным хромовым дубителем. Авторами проведена апробация комбинированных дубителей в производственных условиях, которая показала более низкое содержание оксида хрома в образцах кожи, и соответствие температуры сваривания требованиям, предъявляемым к кожам для верха обуви.

Ключевые слова: хромовый дубитель; соли цинка; комплексные гетероядерные соединения; релаксационная спектроскопия; ионообменная хроматография; технология дубления; комбинированный дубитель

Введение

Несмотря на серьезные экологические проблемы, связанные с использованием дубящих соединений хрома, хромовое дубление остается наиболее востребованным, поскольку является оптимальным, как с точки зрения технологии, так и вследствие производства продукции, отвечающей требованиям потребителей. В настоящее время около 90 % кож, которые поступают на мировой рынок, представлены кожами хромового метода дубления [1]. Из всех предлагаемых технологических решений полная замена солей хрома представляется в настоящее время не вполне реализуемой в промышленных условиях, поскольку требует существенных затрат на реорганизацию всего цикла последующих процессов и операций, идеальных для предотвращения неблагоприятных последствий, связанных с хромовым дублением. Таким образом, вопрос об отказе использования дубящих соединений хрома в кожевенной промышленности в ближайшей перспективе вряд ли может быть решен.

Разработка альтернативных более экологичных технологий дубления, позволяющих производить кожу аналогичного качества, по-прежнему остается актуальным направлением научных исследований. Использование других дубящих соединений, таких как растительные экстракты, соли алюминия, цинка, титана, альдегиды не позволяет получать кожу, по качеству соответствующей коже хромового дубления [2]. Среди основных проблем, характерных для этих методов дубления является низкая гидротермическая устойчивость кож, определяемая на производстве как температура сваривания или проба на «кип». Готовые кожи, не выдержавшие эти испытания, не востребованы на мировом рынке. Принимая во внимание качество и ассортимент готовой продукции, можно утверждать, что хромовое дубление еще продолжительное время будет оставаться основным в производстве кож различного назначения. Поскольку полноценной замены дубящим соединениям хрома нет, альтернативой является максимальное сокращение его расхода в процессе дубления, обеспечение полной отработки дубящего раствора, исключение процесса хромового додубливания. В ряде работ показано, что комбинированное дубление, подразумевающее использование двух дубителей, одним из которых являются соли хрома, могут существенно улучшить экологические характеристики процесса дубления при сохранении качественных показателей готовой кожи [3; 4]. При этом сокращается расход хромового дубителя, что обеспечивает рациональное использование соединений хрома, ресурсы которого в мире ограничены [5].

Одним из перспективных направлений снижения расхода соединений хрома, является синтез дубителей на основе бихроматов с использованием в качестве восстановителей природных соединений. Теоретические положения и практические аспекты технологии получения таких дубителей изложены в работах [6; 7].

Издательство «Мир науки» \ Publishing company «World of science» http://izd-mn.com

Исследование процесса восстановления соединений Cr (VI) в Cr (III) в присутствии растительных экстрактов позволило разработать ряд комбинированных дубителей, при использовании которых можно получать полуфабрикаты с температурой сваривания в пределах 85–100°С, в зависимости от вида растительного компонента. При этом содержание оксида хрома в синтезированных дубителях было ниже, чем в промышленном сухом хромовом дубителе. Этот факт можно рассматривать как положительный, принимая во внимание возможность окисления трехвалентного хрома в шестивалентный при повышенной температуре в присутствии органических соединений, обладающих окислительной способностью (красители, жиры) или в процессе старения хромовых соединений. Отсутствие соединений водовымываемого шестивалентного хрома в кожах комбинированного дубления доказано экспериментально.

С точки зрения экологии и экономики наиболее рациональным вариантом комбинированного дубления может быть предложено использование, наряду с солями хрома, соединений цинка. Соединения цинка, так же как соединения хрома обладают способностью образовывать комплексы [8].

В работе [9] показано, что комбинированное цинк-алюминиевое дубление или цинк-растительное дубление позволяет получать кожу с температурой сваривания более 90°С. Цинк относится к нетоксичным соединениям — допустимое содержание цинка в сточных водах в 2 раза выше, чем Cr^{3+}, и в 20 раз выше, чем Cr^{6+}. Таким образом, разработка и использование комбинированного дубителя на основе солей цинка и дубящих соединений хрома, следует признать наиболее перспективным направлением исследований. Этот подход интересен тем, что при его реализации, наряду с минимизацией загрязнения сточных вод соединениями хрома, можно сохранить уникальные качественные характеристики, присущие кожам хромового дубления (мягкость, эластичность, термостабильность, способность к окрашиванию).

В предыдущих публикациях изложены закономерности и механизм взаимодействия в водных растворах хромового дубителя и солей цинка, приведены сведения о составе и свойствах комбинированных дубителей в зависимости от способа их получения.

В рамках диссертационного исследования в настоящей работе рассматриваются вопросы, связанные с технологическими особенностями хромцинкового дубления и свойствами получаемых кож.

Методы и материалы

В качестве объекта исследований использовали бихромат натрия (ГОСТ 2651-78) производства АО «Русский хром 1915», сульфат цинка семиводный Ч (ГОСТ 4174-77), дубитель хромовый сухой (ТУ 2141-053-54138686-2009). Содержание цинка в растворе определяли трилонометрически в присутствии индикатора метилового оранжевого [10]. Значение pH растворов контролировали с помощью иономера 150МИ. Исследование состава комбинированных дубителей методом ионообменной хроматографии проводили согласно методике [11]. В качестве катионита использовалась многофункциональная сильнокислотная смола КУ-2-8, помещенная, после предварительной активации, в хроматографические колонки с внутренним диаметром 2,0 см и высотой 50 см. Элюирование осуществляли последовательно: водой; 0,5 моль/л $NaClO_4$; 1,0 моль/л $NaClO_4$; 2,0 моль/л $NaClO_4$; 1,0 моль/л HCl; 2,0 моль/л HCl; и концентрированной HCl. Полученные фракции исследовали на спектрофотометре UV1900 UV-Vis при длине волны 420 нм и 580 нм. Исследование технологических процессов и кожи проводили с использованием релаксационной спектроскопии [12].

Получение смесового дубителя ЦИХРОМ осуществляли по следующей методике: рассчитанное количество сухого хромового дубителя и сульфата цинка помещали в термостойкий химический стакан ёмкостью 500 мл и растворяли в горячей воде, перемешивая магнитной мешалкой. Получение дубителя ЦИХРОМ С осуществляли по следующей методике: рассчитанное количества бихромата калия и сульфата цинка, предварительно растворенные в горячей воде, помещали в термостойкий химический стакан емкостью 500 мл и перемешивали на магнитной мешалке. К этой смеси медленно приливали расчетное количество концентрированной серной кислоты и перемешивали в течение 15 минут. Расчетное количество раствора глюкозы вводили небольшими порциями во избежание перегрева и разбрызгивания смеси. Синтез проводили в вытяжном шкафу на кипящей водяной бане до полного восстановления хрома (VI), которое определяли по стандартной методике с дифенилкарбазидом (ГОСТ Р ИСО 17075-2008).

Расчётные количества компонентов для дубителя ЦИХРОМ составили (г): сухой хромовый дубитель 50,0; сульфат цинка 50,0. Расчетные количества компонентов для синтеза дубителя ЦИХРОМ С составили (г): бихромат натрия 36,3; сульфат цинка 75,0; серная кислота 33; глюкоза 11. Порошкообразные хромцинковые дубители получали высушиванием продуктов синтеза при температуре 60–65ºС. Основные характеристики дубителей представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные характеристики хромцинковых дубителей

Показатель	Цихром	Цихром С
Содержание оксида хрома, г/л	13,7	61,8
Содержание оксида цинка, г/л	24,2	120
Основность, %	25,12	26,67
Значение pH 5%-го раствора	4,10	3,47
Заряд комплекса:		
Анионный	48,10	28,38
Нейтральный	8,49	43,00
+	5,85	16,22
++	4,04	2,87
+++	1,81	2,01
++++	3,46	3,42
+++++	28,21	4,06

Разработано авторами

Результаты и их обсуждение

Приведенные в таблице 1 данные показывают, что суммарное содержание оксидов металлов в дубителях различно, в то время как значение основности и pH достаточно близки. Это обусловлено особенностями получения комбинированных дубителей. Так дубитель Цихром С получен в результате реакции восстановления бихромата натрия, которая осуществляется в кислой среде при температуре 98–100 ºС, что приводит к удалению части воды и соответственному увеличению концентрации оксидов металлов в конечном продукте. Однако, соотношение оксида цинка и оксида хрома в комбинированных дубителях сохраняется постоянным. Более существенный интерес представляют различия в заряде гетероядерных комплексов, поскольку именно это в первую очередь влияет на диффузию и связывание дубителя в процессе дубления.

Известно, что наиболее реакционноспособными по отношению к коллагену являются катионные комплексы хрома, а лучшей проникающей способностью обладают анионные и нейтральные комплексы. Исходя из этого, диффузия дубителя Цихром С, в составе которого присутствует 48 % анионных комплексов, и соответственно прокрас среза голья должен достигаться за меньшее время. А большое количество катионных хромовых комплексов с зарядами 4^+ и 5^+ будут обеспечивать высокую температуру сваривания.

Возможность подтверждения предварительных выводов может быть реализована только на практике. С этой целью в экспериментальных условиях была реализована технология обработки голья комбинированными хромцинковыми дубителями. В качестве сырья для проведения эксперимента использовали двоеное голье после золения, полученное из сырья крупного рогатого скота мокросоленого метода консервирования. Преддубильные процессы проводили по типовой технологии обработки производства кож для верха обуви. Дубление осуществляли на отработанной пикельной жидкости. В качестве дубителей использовали Цихром и Цихром С, характеристики которых приведены в таблице 1. Расход дубителей составил 2,5 % от массы голья, считая на сумму оксидов хрома и цинка. Повышение основности после достижения сквозного прокраса осуществляли бикарбонатом натрия, разбавленным водой в соотношении 1:10 до значения pH среза голья 3,9–4,2. Для сравнения в качестве третьего варианта проводили дубление стандартным сухим хромовым дубителем, с тем же расходом. В ходе эксперимента контролировали значение pH обрабатывающего раствора, время достижения сквозного прокраса голья, содержание оксидов цинка и хрома в отработанном растворе после дубления и температуру сваривания полуфабриката после дубления и пролежки. Основные показатели, характеризующие процесс дубления, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Показатели характеризующие процесс дубления

Дубитель	Значение pH, ед.		Температура сваривания, °С		Содержание в отработанном растворе, г/л	
	перед дублением	после дубления	после дубления	после пролежки	оксида хрома	оксида цинка
Цихром	3,25	4,20	91	92	4,50	6,98
Цихром С	3,51	3,92	95	96	10,70	6,89
Сухой хромовый дубитель	3,66	3,94	95	98	9,07	-

Разработано авторами

Как было отмечено выше, состав и заряд хромцинковых дубителей должен оказать определенное влияние на процесс дубления, в частности на их способность диффундировать в структуру голья, обеспечивать требуемую температуру сваривания и отработку дубящих соединений. В то же время диффузия всех испытанных дубителей в структуру голья была достигнута в течение 1,5–2 часов, что может являться следствием хорошего разделения структуры дермы на стадии предшествующих обработок, но и также значительной долей в обоих комбинированных дубителях анионных и нейтральных комплексов.

Как и следовало ожидать, значительная доля анионных комплексов в составе Цихрома (48,1 %) обусловила меньшие значения температуры сваривания полученных образцов. С другой стороны, следует отметить низкое содержание оксида хрома в отработанном растворе в варианте с Цихромом. Это хорошо объясняется наличием в составе этого дубителя 28,1 % комплексов с высоким положительным зарядом, которые наиболее полно связываются с карбоксильными группами белка. Однако, как установлено методом ионообменной хроматографии, в этих комплексах отсутствуют атомы цинка, что подтверждается отсутствием различий в содержании оксида цинка в отработанных растворах комбинированных дубителей.

В целом проведенные эксперименты показали, что, несмотря на 2-х кратное уменьшение расхода дубящих соединений хрома, температура сваривания полуфабриката комбинированного дубления составляет 92–96ºС, что незначительно уступает аналогичному показателю традиционного хромового дубления.

Физико-механические свойства экспериментальных образцов определяли после доведения их до состояния краста, то есть после красильно-жировальных процессов и сушки. Результаты анализа представлены в таблице 3.

Аналитические данные, представленные в таблице 3 позволяют сделать вывод, что по физико-механическим свойствам экспериментальные образцы незначительно отличаются друг от друга и соответствуют требованиям, предъявляемым к кожам для верха обуви. Результаты эксперимента указывают на более равномерное распределение дубителя Цихром в структуре кожи, что следует из значений коэффициента анизотропии.

Таблица 3

Физико-механические свойства экспериментальных образцов

Дубитель	Средняя толщина, мм	Относительное удлинение при напряжении 10 МПа, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Коэффициент анизотропии
Цихром	3,1	51,1 ±1	1,8 ±0,08	70 ±10	1,1
Цихром С	3,2	51,1 ±1	2,24 ±0,23	96 ±10	1,32
Сухой хромовый дубитель	3,2	52,0 ±2	2,0 ±0,20	83 ±10	1,29

Разработано авторами

В работе [12] обоснована возможность оценки технологических процессов и используемых материалов по результатам релаксационной спектроскопии. На рисунок 1 приведены спектры релаксации экспериментальных образцов, полученных при дублении комбинированными дубителями и стандартным хромовым дубителем. Как видно из рисунка, в характере представленных спектров релаксации существенных различий не выявлено. Аналогичный вывод можно сделать, анализируя полученные значения модулей упругости для образцов, обработанных Цихромом, Цихромом С и сухим хромовым дубителем, которые составили соответственно 139 МПа, 158 МПа и 159 МПа.

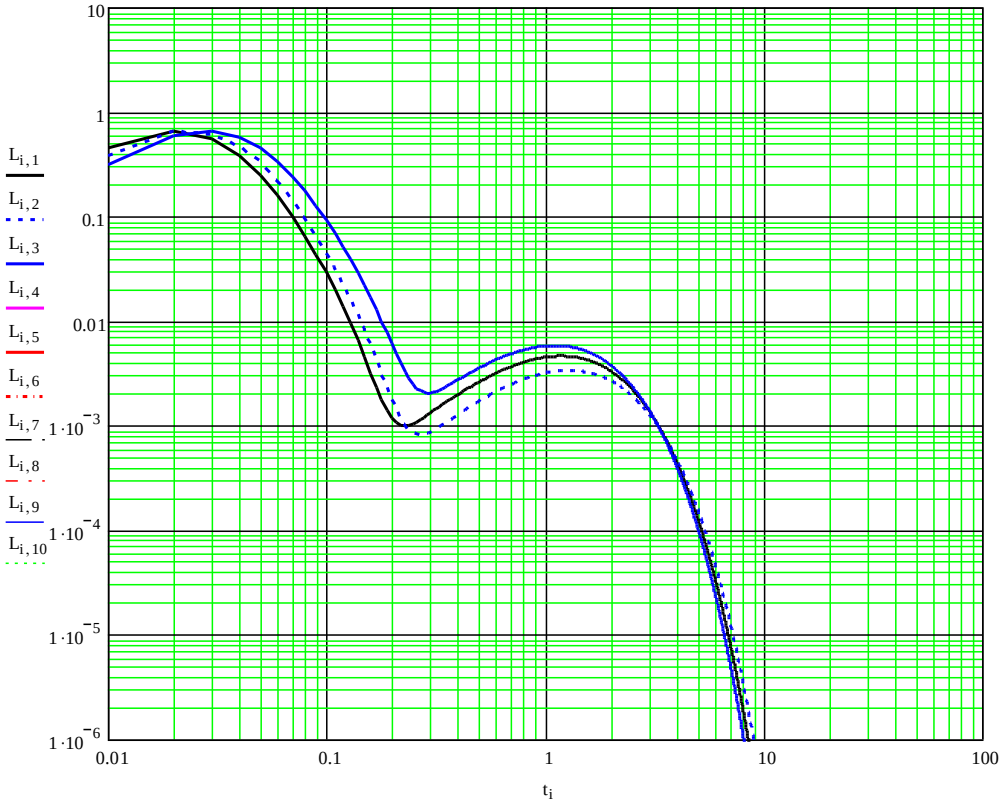

Рисунок 1. *Спектры релаксации образцов краста, выработанных с использованием дубителей: 1 — Цихром, 2 — Цихром С, 3 — сухого хромового дубителя (разработано авторами)*

Как известно, критерием, позволяющим в полной мере оценить эффективность предлагаемых технических решений, являются результаты испытаний, проводимых в производственных условиях. Производственные испытания осуществляли на АО «Русская кожа» г. Рязань на базе экспериментального цеха.

Апробацию комбинированных дубителей Цихром и Цихром С проводили на недвоеном пикелеванном голье, полученном из сырья крупного рогатого скота, по методике изложенной выше. Красильно-жировальные процессы проводили по заводской технологии.

В ходе эксперимента контролировали значение pH отработанных растворов и голья, прокрас, содержание дубителей в отработанных растворах, температуру сваривания полуфабриката после дубления. Состояние полуфабриката и краста оценивали органолептически.

Время прокраса недвоеного голья в процессе дубления составило 2 часа, расход бикарбоната натрия для повышения основности — 1,2 % от массы голья.

Дублённый полуфабрикат по органолептической оценке соответствовал заводской продукции. Результаты химического анализа и физико-механических испытаний выполненных центральной заводской лабораторией представлены в таблице 4.

Результаты химического анализа свидетельствуют о более низком содержании оксида хрома в образцах кожи, выработанных с использованием комбинированного дубителя, в то время как температура сваривания соответствует требованиям, предъявляемым к кожам для верха обуви. Таким образом, комбинация солей цинка и хрома может составить конкуренцию дублению основным сульфатом хрома. Из данных таблицы 4 следует, что в кожах

комбинированного дубления отсутствуют соединения шестивалентного хрома, то есть эта продукция отвечает требованиям безопасности.

Таблица 4

Результаты исследования свойств краста комбинированного дубления

Показатель	Дубление Цихромом	Дубление Цихромом С
Значение pH среза после дубления, ед.	4,41	4,20
Температура сваривания полуфабриката, °С	102	98
Значение pH хлоркалиевой вытяжки, ед	3,79	3,77
Содержание оксида хрома в коже, %	2,8	3,3
Предел прочности при разрыве, МПа	1,3	1,7
Относительное удлинение при напряжении 10МПа, %	46	39
Содержание водовымываемого шестивалентного хрома, %	отсутствует	отсутствует

Разработано авторами

Следует признать, что результаты хроматографического анализа по исследованию фракционного состава комбинированных дубителей во многом позволили дать правильную интерпретацию экспериментальных данных, полученных при отработке технологических режимов в лабораторных и производственных условиях.

Заключение

В целом результаты проведенных работ свидетельствуют о перспективности использования хромцинковых комбинированных дубителей в производстве кож различного ассортимента. При этом можно использовать как смесовые дубители, так и дубители, полученные при восстановлении бихромата натрия в присутствии сульфата цинка, поскольку существенных отличий в качестве готовых кож в ходе испытаний не выявлено. Экспериментальные образцы кож в виде краста по органолептическим, физико-механическим и аналитическим показателям соответствуют требованиям предъявляемым к кожам для верха обуви.

Разработанная технология дубления с использованием комбинированных хромцинковых дубителей позволит в два раза сократить расход дефицитного сухого хромового дубителя, улучшить экологию на стадии дубильных процессов, за счет более полной отработки соединений хрома, получить безопасную продукция не содержащую соединений шестивалентного хрома.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cecilia Rolence China, Mihayo Musabila Maguta, Stephen Samwel Nyandoro, Askwar Hilonga, Swarna V. Kanth, Karoli N. Njau. Alternative tanning technologies and their suitability in curbing environmental pollution from the leather industry: A comprehensive review. Chemosphere, 2020. V. 254, URL: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126804. Дата обращения: 30.12.2023.
2. M. Maier, A.-L. Oelbermann, M. Renner, E. Weidner, Screening of European medicinal herbs on their tannin content — New potential tanning agents for the leather industry. Ind. Crop. Prod., 2017. V. 99. p. 19–26.
3. R. Zhu, C. Yang, K. Li, R. Yu, G. Liu, B. Peng. A smart high chrome exhaustion and chrome-less tanning system based on chromium (III)-loaded nanoparticles for cleaner leather processing, J. Clean. Prod. 277 (2020) 123278.

4. Чурсин В.И. Бесхромовое дубление. Проблемы и перспективы: монография — М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина» 2022. 183 с.

5. M. Liu, J. Ma, B. Lyu, D. Gao, J. Zhang, Enhancement of chromium uptake in tanning process of goat garment leather using nanocomposite, J. Cleaner Prod. 133 (2016) 487–494.

6. Чурсин В.И., Андриевская О.К. Восстановление бихромата натрия в присутствии растительных компонентов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 77–84.

7. Черкашин И.В., Чурсин В.И Восстановление бихромата натрия в присутствии лигносульфонатов. // Дизайн и технологии. 2012. № 31. С. 86–91.

8. Madhan B., Raghava Rao J., Nair B.U. Tanning agent based on mixed metal complexes of aluminum and zinc. Journal of American Leather Chemists Association. 2001, Vol. 96. P. 343–349.

9. Madhan B., Fathima N.N., Rao J.R., Nair B.U. New chromium-zinc tanning agent: Aviable option for less chrome technology Journal of American Leather Chemists Association. 2002, Vol. 97, No. 5, P. 189–196.

10. Шачнева Е.Ю., Зухайраева А.С. Основные методы определения цинка. // Астраханский вестник экологического образования. 2015. № 2(32). С. 122–124.

11. Zhang J., Chen W., Gaidau C. Influence of microwave on chromium complex composition in tanning liquor // Journal of Leather Science and Engineering. 2020. V. 2. N. 10. P. 1–11. DOI org/10.1186/s42825-020-00024-1.

12. Чурсин В.И. Применение релаксационной спектроскопии при оценке технологических процессов и качества продукции в производстве кожи и меха: монография — М.: ФГБОУ ВПО «МГУДТ» 2016. 161 с.

Novikov Ilya Evgenievich
Russian State University named A.N. Kosygin (Technologies. Design. Art), Moscow, Russia
E-mail: nic777@inbox.ru

Chursin Viacheslav Ivanovich
Russian State University named A.N. Kosygin (Technologies. Design. Art), Moscow, Russia
E-mail: mars8848@rambler.ru
RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=475787

Application of combined chrome zinc tanning agents in the production of leather for footwear uppers

Abstract. Environmental problems associated with the use of chromium tanning compounds in the production of leather and fur force technologists to make significant efforts to reduce their consumption, increase the degree of processing of tanning solutions, even eliminating them, and switch to chrome-free tanning. However, the unique properties of chrome-tanned leather do not allow us to completely abandon the use of chromium compounds. A promising direction for reducing wastewater pollution with chromium salts is the development of combined tanning agents containing a smaller amount of chromium compounds. As part of the dissertation research, the combined tanning agents Cychrome (mixed) and Cychrome C (synthesized) were obtained using the mixture method and the method of reducing sodium bichromate in an acidic medium in the presence of zinc salts. Glucose was used as a reducing agent. The ratios of components in the synthesis of tanning agents were selected based on the results of a study of complex formation in solutions of chromium tanning agent and zinc salts, performed earlier. The resulting tanning agents were dried to a powder state and their solubility in water was determined. The authors studied the relationship between the technological features of zinc-chrome tanning and the properties of the resulting leathers, and implemented a technology for processing the bare skin with combined zinc-chrome tanning agents. Tests have shown that the welding temperature of the combined tanning semi-finished product is 92–96°C. The physical and mechanical properties of experimental samples were studied, which showed that the experimental samples differ slightly from each other and meet the requirements for leather for shoe uppers. Using relaxation spectroscopy, it was established that there are no significant differences in the spectra of samples obtained by tanning with combined tanning agents and a standard chrome tanning agent. The authors tested combined tanning agents under production conditions, which showed a lower content of chromium oxide in leather samples, and compliance of the welding temperature with the requirements for leather for shoe uppers.

Keywords: chromium tanning agent; zinc salts; complex heteronuclear compounds; relaxation spectroscopy; ion exchange chromatography; tanning technology; combined tanning agent