

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНОГО СКЛАДУ В РІДИННОМУ ОЗДОБЛЕННІ ШКІР

О.Р. МОКРОУСОВА, В.І. ЛІЩУК

Київський національний університет технологій та дизайну

Запропоновано технологічне рішення застосування органо-мінерального складу на основі бентоніту та лігносульфонатів для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату у виробничих умовах шкіряного підприємства. Застосування такого складу сприяє підвищенню якості готових шкір, а їх експлуатаційні показники відповідають вимогам стандарту

Сучасний напрям розробки нових хімічних матеріалів для рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату пов'язаний переважно з використанням полімерних сполук на основі акрилових та поліуретанових складових або мелаїнформальдегідних чи дициандіамідних смол [1–4]. Введення новорозроблених матеріалів у структуру дерми спрямоване, в першу чергу, на вирівнювання товщини шкіри по площі та ущільнення її структури. Але при цьому зовсім не надається увага новим розробкам з використанням природних матеріалів та розширенню асортименту речовин на основі рослинних дубителів або продуктів їх переробки. З цією метою запропоновано новий органо-мінеральний склад (ОМС) на основі бентоніту та лігносульфонатів для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату [5]. В результаті лабораторно-експериментального застосування розробленого складу вдалося отримати шкіри з високими експлуатаційними властивостями та гарним формуванням структури дерми [6]. Однак подальших досліджень вимагає апробація виробничого застосування ОМС на шкіряних підприємствах для підвищення якості готових шкір та розробка технологічних рекомендацій щодо їх успішного використання.

Об'єкт та методи дослідження

Об'єктом роботи є дослідно-виробниче застосування ОМС та аналіз експлуатаційних властивостей отриманих шкір. Предметом досліджень є визначення ефективності використання ОМС для додублювання-наповнювання у виробничих умовах шкіряного підприємства.

Для отримання ОМС використовували бентоніт Дашуковського родовища (Україна) з вмістом основного мінералу монтморилоніту – 85 % та лігносульфонати технічні порошкоподібні (ТУ 2455-031-46289715-2000).

Для дослідження ефективності додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату ОМС було сформовано дві партії напівфабрикату хромового методу дублення з бичини легкої товщиною після стругання 1,5-1,6 мм. Обробка напівфабрикату до дублення включно виконувалась на цілих шкурах за діючою на ЗАТ «Чинбар» (м. Київ) сучасною технологією виробництва шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби [7].

Обробка двох партій виконувалась до процесу нейтралізації включно суміщено за такою схемою з витратою матеріалів у мас. % від маси струганого напівфабрикату:

1. Промивка: вода – 150; температура – 40 °С; ПАР неіоногенний – 0,2; мурашина кислота (концентрована) – 0,2; тривалість – 20 хв.
2. Додублювання: вода – 100; температура – 40 °С; барвник аніонний коричневий Ж – 1,0; тривалість обробки – 30 хв; сухий хромовий дубитель – 4,0; тривалість обробки – 60 хв; форміат натрію – 1,5; тривалість обробки – 30 хв; контроль рН – 3,8-4,0 і проба на КІП.
3. Промивка: вода – 150; температура – 30 °С; тривалість – 10 хв.

4. Нейтралізація: вода – 100; температура – 30 °С; форміат натрію – 2,0; гідрокарбонат натрію – 0,5; тривалість обробки – 60 хв; контроль рН до 4,8-5,0; зріз по бромкрезоловому зеленому – 100 %.

5. Промивка: вода – 150; температура – 30 °С; тривалість – 10 хв.

Подальші процеси додублювання-наповнювання, фарбування та жирування виконувались окремо для дослідної та контрольної партій за технологічною схемою, наближеною до схеми виробництва еластичних шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби, що діє на ЗАТ «Чинбар» [6].

Для наповнювання дослідної партії використовували ОМС, який було отримано на основі катіоноактивної форми бентоніту та лігносульфонату натрію технічного з витратою останнього 420 % від маси бентоніту. Витрати ОМС в розрахунку на технічний продукт становили 14 %, що відповідає кількості бентоніту – 2,5 % від маси струганого напівфабрикату. Витрати лігносульфонатів на такому рівні є експериментально встановленими [6], що доведено високим рівнем формування структури дерми отриманих шкір без зниження їх температури зварювання. Крім того, кількість дубильних в лігносульфонатах становить близько 40 %, що відповідає за розрахунками 4,2 % органічних дубильних та співрозмірно з витратами танідів квебрахо для контрольної партії, обробка якої велась за типовою методикою. ОМС отримували в реакторі з пристроєм для перемішування при температурі 40 °С. В реактор послідовно, після переведення бентоніту в натрієву форму (концентрація дисперсії 200 г/л в перерахунку на масу сухої речовини), вводили розчин хромового дубителя концентрацією 100 г/л в розрахунку на оксид хрому і через 30 хв перемішування додавали розчин лігносульфонату концентрацією 500 г/л в розрахунку на технічний продукт. Перемішування продовжували протягом 1 год. РН отриманого складу становив 5,4-5,5. Далі ОМС через порожнисту вісь додавали у підвісний барабан. Схеми подальших обробок дослідної та контрольної партій наведені в табл.1,2.

Таблиця 1. Схема виконання додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату

Дослідні шкіри

Процес	Матеріал		Температура, °С	Тривалість обробки, хв	рН	Примітка
	вид	витрата, % від маси струганого напівфабрикату				
Додублювання-наповнювання	Вода	100	30	30	4,3	Злив
	Акриловий наповнювач *	2,5				
	Жирувальна речовина Provol VA	2,0				
	ОМС	7,0				
	ОМС	7,0				
	Алюмокалієві галуни	1,5				
	Форміат натрію	0,5				

* У перерахунку на суху речовину

Контрольні шкіри

Процес	Матеріал		Температура, °C	Тривалість обробки, хв	pH	Примітка
	вид	витрата, % від маси струганого напівфабрикату				
Додублювання-наповнювання	Вода	100	30			
	Акриловий наповнювач *	2,5		30		
	Жирувальна речовина Provol BA	2,0		10		
	Квебрахо	3,0		40		
	Квебрахо	3,0		40		
	Мінеральний наповнювач Tanikor FTG	2,5		60	4,8	Злив

* У перерахунку на суху речовину

Таблиця 2. Схеми виконання фарбувально-жирувальних процесів дослідної та контрольної партій

Процес	Матеріал		Температура, °C	Тривалість обробки, хв	pH	Примітка
	вид	витрата, % від маси струганого напівфабрикату				
Фарбування	Вода	20	30			
	Sinkol MS	1,0				
	Барвник аніонний коричневий Ж	2,0	40	40-60		Повне профарбування
Промивка	Вода	100	30			
	Мурашина кислота	1,0	30	20	4,0	Злив рідини
Промивка	Вода	150	55	15		Злив рідини
Жирування	Вода	100	55	50		pH жирувальної емульсії 7,8-8,0;
	Жирувальна речовина Provol BA	4,0				pH початку жирування 4,8-5,0;
	Жирувальна речовина Pellastol 94S	3,0				pH кінця жирування 3,6-3,7
	Аміак	0,3			3,6	
	Мурашина кислота	0,6		20		Злив рідини
Промивка	Вода	150	40	15		Злив рідини
Нафарбовування	Вода	150	40			
	Sinkol DR	0,5		20		Розбавлення при 50°C
	Барвник аніонний коричневий Ж	1,0		30		
	Сухий хромовий дубитель	1,0		30		
	Мурашина кислота	1,0		30		Злив рідини
Промивка	Вода	150	30	10		Злив рідини
Промивка	Вода	150	20	5		Злив рідини

Подальші сушильно-зволожувальні та оздоблювальні процеси виконувались однаково для дослідної та контрольної партій за технологічною схемою виробництва еластичних шкір для верху

взуття з сировини великої рогатої худоби, що діє на ЗАТ «Чинбар». Ускладнень при обробці дослідних та контрольних шкір не виявлено.

У готовому вигляді після вимірювання товщини та площі було проведено експертну оцінку якості шкір дослідної та контрольної партій. Хімічний склад та фізико-механічні показники зразків готової шкіри визначали за методиками [8]. Похибка у разі визначення фізико-механічних властивостей не перевищувала – 5 %, показників хімічного складу – 3 %.

Постановка завдання

Мета роботи полягала у дослідженні дослідно-виробничого застосування ОМС у рідинному оздобленні та аналізі експлуатаційних властивостей отриманих шкір.

Результати та їх обговорення

За органолептичною оцінкою отримані шкіри дослідної та контрольної партій були добре наповненими, м'якими, без пухлинувості, з приємним грифом лицьової поверхні, відповідають вимогам стандарту до еластичних шкір для верху взуття. Показники якості та сортності готових шкір (табл. 3) вказують на гарну наповнювальну дію ОМС та високе формування структури дерми, що дозволяє поліпшити вирівнювання товщини шкіри по топографії на 1,6 % для дослідних шкір порівняно з контрольними та досягти при цьому збільшення виходу шкір за площею на 3,6 %.

Таблиця 3. Показники якості та сортності готових шкір

Показник		Дослід	Контроль
Зміна товщини шкір за топографічними ділянками, % товщини струганого напівфабрикату	Вороток	86	84
	Пола	94	93
	Огузок	94	92
	Середнє	91,3	89,7
Витрати сировини на 100 м ² готових шкір, % від норми		88,2	91,2
Сортність готових шкір, % першосортних одиниць		91,2	91,1

Показники комплексної оцінки експлуатаційних властивостей готових шкір наведені в табл. 4. Отримані дані свідчать, що за фізико-механічними властивостями та хімічним складом контрольні та дослідні шкіри відповідають вимогам стандарту на еластичні шкіри для верху взуття зі шкур великої рогатої худоби. Показники гігієнічних властивостей та властивості покривної плівки є практично близькими для дослідних та контрольних шкір.

В цілому результати досліджень вказують на можливість ефективного використання ОМС на виробництві для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату. Це обумовлює можливість заміни дорогого рослинного дубителя квебрахо та розширення асортименту матеріалів рідинного оздоблення. За попередніми економічними розрахунками економія хімічних матеріалів за рахунок заміни рослинного дубителя квебрахо та мінерального наповнювача Tanikor FTG на ОМС на стадії додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату дозволить знизити собівартість готових шкір на 2,06 %.

Таблиця 4. Показники експлуатаційних властивостей готових шкір

Номер по порядку	Показник	Дослід	Контроль
1	Товщина, мм	1,55	1,52
2	Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	2,11	1,99
3	Напруження при появі тріщин лицьового шару, 10 МПа	1,77	1,64
4	Видовження при напруженні 10 МПа, %	36,0	34,5
5	Жорсткість на ПЖУ 12М, 10 ⁻² Н	25,7	27,2
6	Вміст, % на абсолютно суху речовину:		
	– мінеральних речовин	7,84	6,59
	– оксиду хрому	4,85	4,62
	– речовин, що екстрагуються органічними розчинниками	8,4	8,7
7	Температура зварювання, °С	117	115
8	Паропроникність, мг/см ² за год	1,63	1,54
9	Пароемність за 1 год, %	0,53	0,49
10	Гігроскопічність, %	13,9	14,1
11	Вологовіддача, %	11,7	10,8
12	Намокання, %:		
	– через 2 год	69,7	76,2
	– через 24 год	76,5	81,4
13	Стійкість покривної плівки до багаторазового згинання, бали	4	4
14	Стійкість покривної плівки до мокрого тертя, оберти	736	728
15	Адгезія покривної плівки, Н/м:		
	– в сухому вигляді	415	367
	– в мокрому вигляді	257	225
16	Товщина покривної плівки, мг/дм ²	197	197

Висновки

У дослідно-виробничих умовах шкіряного підприємства проведено обробку струганого напівфабрикату хромового методу дублення органо-мінеральним складом на основі бентоніту та лігносульфонатів під час рідинного оздоблення. Доведено можливість успішного використання ОМС з метою ефективної заміни рослинного дубителя квебрахо та мінерального наповнювача Tanikog FTG. Оброблені ОМС шкіри задовольняють вимогам стандарту на еластичні шкіри для верху взуття з сировини великої рогатої худоби. Виведення з технології рідинного оздоблення дубителя квебрахо і мінерального наповнювача Tanikog FTG та обробка напівфабрикату розробленим ОМС не призводить до зниження експлуатаційних властивостей готових шкір та підвищує їх сортність на 1,6 %, вихід площі – на 3,6 %, що позитивно впливає на ефективність використання шкіряної сировини.

ЛІТЕРАТУРА

1. Reddy G., Saravanan P., Premkumar D., Sugumar R. Microemulsion copolymers for retanning applications on leathers // JALCA. – 2008. – №4. – Vol. 103. – P.144–150.
2. Liqiang Jin, Yanchun Li, Qinghua Xu Synthesis and application of fluorinated acrylate copolymer as a retanning agent // JSLTC. – 2006. – №4. – Vol. 90. – P.159–163.
3. Антипов О., Андреева О., Лук'янець Л. Розробка технології виробництва еластичної шкіри для верху взуття з використанням сучасних хімічних матеріалів // Тези доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції «XXI століття: Наука. Технологія. Освіта». Мукачево. – 2007. – С.34–36.
4. Чурсин В.И. Новые отечественные наполняющие материалы в кожевенной промышленности // Кожевенно-обувная промышленность. – 1998. – № 3. – С. 30–32.
5. Позитивне рішення про видачу патенту на корисну модель від 22.01.2009. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / О.Р. Мокроусова, М.М. Олійник, А.Г. Данилкович (Україна). – № у 2008 04437; Заявл.08.04.2008.
6. Мокроусова О.Р. Органо-мінеральний склад на основі бентоніту та лігносульфонатів для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату // Вісник КНУТД. – 2008. – № 6. – с. 67 – 73.
7. ТМ–7.5 – 4 «Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкір великої рогатої худоби та кінських». –К.: ЗАТ «Чинбар».– 2003. – 11с.
8. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. 2-ге вид., перероб. і доп. – К.: Фенікс. – 2006. – 340 с.

Надійшла 12.12.2008

УДК 675.01:675.024

УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПЛУК У СТРУКТУРІ КОЛАГЕНУ СУБЛІМОВАНОЇ ДЕРМИ ПІД ЧАС ЇЇ ДУБЛЕННЯ ОСНОВНИМИ СОЛЯМИ ТРИВАЛЕНТНОГО ХРОМУ ЗА НАЯВНОСТІ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

О.Д.ОРЛОВА, А.А.ГОРБАЧОВ, О.А.ОХМАТ

Київський національний університет технологій та дизайну

Статтю присвячено вивченню особливостей хромового методу дублення за наявності маскувальних реагентів. У роботі теоретично обґрунтовано вплив наявності різних активних груп у структурі маскувальних речовин на властивості хромового напівфабрикату. На підставі узагальнення отриманих даних, виявлена оптимальна технологія хромового дублення за наявності карбонів кислот

Уявлення про процес дублення дерми як процес створення поліядерних комплексів хрому доведена багатьма вченими [1]. Сутність механізму цього процесу (появу ол-містків між атомами хрому) широко використовують в практиці виробництва шкір з різними властивостями. Проте відсутність інформації про можливе утворення різноманітних (як в основному, так і бічному ланцюзі комплексу) проміжних гідрофільних чи гідрофобних сполук на волокні дерми не дає можливості планувати властивості готової шкіри. В літературі практично відсутня інформація з цього питання.

Об'єкти та методи дослідження