

КИЕВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

На правах рукописи

УДК 675.65.014.14

Цеменко Галина Васильевна

УЛУЧШЕНИЕ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ КОЖ
ОБРАБОТКОЙ ПРОИЗВОДНЫМИ ОСНОВНОГО
КАРБОНАТА ЦИРКОНИЯ

Специальность 05.19.05 -

Технология кожи и меха

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Киев - 1993

АВ 28.625

Работа выполнена в Киевском технологическом институте легкой промышленности.

Научный руководитель: кандидат технических наук,
профессор Журавский В.А.

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор Анохин Е.В.,
кандидат технических наук, старший научный сотрудник
Ивашкевич С.Л.

Ведущее предприятие:
Киевское арендное предприятие "Иноар"

Автореферат разослан "2" ноября 1993 года

Защита состоится "22" декабря 1993 года в 10⁰⁰ час.
на заседании специализированного Совета к. 01.14.03
при Киевском технологическом институте легкой промышленности.

Адрес института:
252011, Киев, ул. Немировича-Дяченко, 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института:

Ученый секретарь
специализированного Совета
кандидат технических наук


Журавский В.А.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00802282 (M)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В период вхождения в рыночную экономику кожевенная промышленность Украины испытывает трудности, связанные с технической оснащенностью предприятий, удовлетворением сырьем и материалами, экологией.

Наряду с важностью увеличения объемов производства, в условиях конкуренции, на первый план выдвигаются вопросы качества и ассортимента продукции, что может обеспечить устойчивое функционирование кожевенных предприятий. В связи с этим реконструкция и комплексная механизация, равноправные хозяйственные связи со странами СНГ, инвестиции иностранных фирм, организация совместных предприятий ориентированы на создание современных технологий, достижение мирового уровня эффективности.

Улучшение качества и ассортимента кож неразрывно связано с созданием и внедрением отечественных химических материалов, совершенствованием технологических процессов, внедрением нового прогрессивного оборудования. Особая необходимость в этом ощущается при производстве нетрадиционных видов кож, используемых для пошива спортивной, рабочей, специальной обуви. Помимо свойств, соответствующих общепринятым физико-химическим показателям, такие кожи должны обладать комплексом показателей, обеспечивающих их эксплуатацию при повышенной влажности, интенсивной нагрузке, частых чередующихся сушек-увлажнений и др.

Особенно актуальной является проблема водостойкости всех видов кож в условиях Украины с ее мягким, влажным климатом.

К сожалению, достижения в области создания и внедрения определенного ассортимента кож, таких как мягкие, повышенной мяг-

кости, без покрывного крешения, отрицательно повлияли на водостойкие свойства. Вызвано это, прежде всего, интенсификацией физико-химических обработок, применением поверхностно-активных веществ, гидрофильных материалов и др.

Научно-исследовательскими и учебными институтами ряда стран предложены способы улучшения гидрофобных свойств кож, однако, по разным причинам, широкого промышленного применения они не нашли.

В настоящей работе изложены результаты исследований по применению синтетических жирных кислот /СЖК/ и ацетата циркония для улучшения качества кож, изучена взаимосвязь технологических параметров жирования полуфабриката и его водостойких свойств, разработан промышленный способ производства водостойких кож, изучено изменение физико-химических и потребительских свойств этих кож при воздействии различных эксплуатационных факторов.

Цель работы. Разработка технологии гидрофобизации кож с использованием синтетических жирных кислот и ацетата циркония.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- исследование коженно-технологических свойств ацетата циркония и возможности применения его для улучшения потребительских свойств кож;
- изучение влияния состава жировой композиции и технологических параметров жирования с применением ацетата циркония на водостойкость кож;
- установление оптимальных значений концентраций компонентов жировой композиции и ацетата циркония для достижения максимального значения показателя водостойкости кожи в динамических и статических условиях;

- изучение потребительских свойств кож, выработанных с применением СЖК и ацетата циркония;

- разработка промышленного способа гидрофобизации кож.

Научная новизна. Впервые проведены исследования и показана возможность применения ацетата циркония для улучшения потребительских свойств кож. Предложен способ гидрофобизации кож с использованием СЖК и ацетата циркония. Проведены комплексные исследования физико-химических и потребительских свойств гидрофобизованных кож.

Практическая значимость. Результаты проведенных исследований и экспериментальных работ позволили предложить промышленный способ гидрофобизации кожи шпитевой для верха обуви хромового дубления термостойчивой.

Применение с целью гидрофобизации ацетата циркония обеспечивает также улучшение других потребительских свойств готовых кож, исключение стяжки отмина и отдушистости, уплотнение рыхлых периферийных участков и в связи с этим достичь повышения их сортности, увеличивается выход кож с единицы массы сырья, улучшаются гигиенические свойства.

Апробация технологии. Методика гидрофобизации термошпите с применением ацетата циркония апробирована и рекомендована к внедрению на Киевском производственном кожевенном объединении им. М.В.Фрунзе.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 печатных работы, получено авторское свидетельство, сделаны сообщения на научно-технических конференциях молодых ученых и профессорско-преподавательского состава КТИШ в 1988-1992 г.г.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и рекомендаций, списка литературы / 176 наименований / и приложений. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, из них 15 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование выбора темы и актуальности работы, изложена краткая аннотация основных положений, выносимых на защиту.

В первой главе / обзор литературы / приведена теория взаимодействия коллагена с водой; охарактеризовано влияние процессов дубления и жирования на водостойкость кожи; дана характеристика современных способов гидрофобизации кожи; показана перспективность применения для улучшения эксплуатационных свойств, в частности ее водостойкости, СЛК и ацетата циркония.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Изложена методика приготовления жирующей эмульсии, ацетата циркония. Приведены метод рентгенофлуоресцентного анализа и методика определения адгезионной прочности крепления пенополиуретана к шпфи.

Третья глава посвящена разработке способа гидрофобизации кож, для чего:

- проведены исследования влияния состава жировой композиции на водостойкие свойства кож;
- изучены возможности применения ацетата циркония для обработки кож;
- выявлено влияние различных жирующих смесей на аналитические показатели юртовой кожи хромового дубления;

- изучены свойства шпитевых кож, гидрофобизованных различными способами, в том числе изменение их под воздействием различных производственных и эксплуатационных факторов.

Базируясь на известных сведениях о свойствах и способах применения различных жирующих материалов экспериментально установлен состав жировой композиции, при обработке которой полуфабриката достигаются наилучшие показатели качества готовых кож. При этом, преследуя цель последующей гидрофобизации, стремились ввести в кожу максимальное количество твердых жирующих материалов или таких, которые при последующих обработках способны образовывать гидрофобные продукты. Хорошо прожированный, полный на ощупь, с гладкой без отмина и осаленности лицевой поверхностью полуфабрикат получается после обработки эмульсиями, содержащими до 60% СЖК и кожпасты.

Используя свойства некоторых минеральных соединений образовывать водонерастворимые гидрофобные соединения при взаимодействии с СЖК, в качестве такого выбран раствор основного карбоната циркония в уксусной кислоте. Образовавшийся при этом ацетат циркония, как выяснилось экспериментальным путем, обладает дубящим действием, аналогичным действию применяемого в практике сульфатоцирконата натрия, о чем свидетельствуют данные, представленные в табл. I.

Установлено, что ацетат циркония поглощается полуфабрикатом медленнее, чем сульфатоцирконат натрия, что способствует более равномерному проникновению и связыванию его в структуре кожи. Это, как и более высокое значение pH ванны, обеспечивает получение кож с гладкой лицевой поверхностью, без стяжки.

Таблица I

Влияние дубления солями циркония на показатели качества полуфабриката

Параметры обработки, показатели качества полуфабриката	Обработка кож	
	контрольных	опытных
Ж К	I	I
Температура, °С	25	25
Продолжительность, ч.	4	4
Расход дубителя, % от массы голя / в пересчете на диоксид циркония/	5,0	5,0
Содержание диоксида циркония в растворе, %:		
исходном	5,0	5,0
через 1,5 ч.	3,2	3,5
через 4,0 ч.	2,4	2,8
рН раствора:		
исходного	1,2	4,5
через 1,5 ч.	1,7	4,9
через 4,0 ч.	1,9	5,1
Температура сваривания, °С:		
голя	55	55
полуфабриката		
через 1,5 ч.	65	68
через 4,0 ч.	67	68
Степень усадки полуфабриката после сушки, %:		
голя	28,2	28,2
полуфабриката после дубления		
через 1,5 ч.	18,0	19,5
через 4,0 ч.	15,5	16,2
Степень прокраса солями циркония	2/3 среза	полный
Характеристика лицевой поверхности полуфабриката после дубления	частично со стяжкой	гладкая

Данные по кинетике поглощения дубящих солей циркония показывают, что в течение 1,5 ч. /установленное время додубливания/ фиксируется их около 70%, т.е. около 1,5% от массы строганных кож. Условно это количество принято как превышающее расход продукта, необходимого в процессе гидрофобизации СЖК и ацетатом циркония.

Анализ полученных данных по изменению концентрации ацетата циркония при взаимодействии его с СЖК /рис. 1/ и содержание его в фильтрате /рис. 2/ указывает на то, что для перевода водорастворимых мыл СЖК в нерастворимые необходимо 25-30% ацетата циркония.

Для определения влияния на водостойкие свойства кож наиболее значимых факторов, какими являются количество используемых при обработке полуфабриката СЖК X_1 , рыбьего жира X_2 и ацетата циркония X_3 проведены эксперименты с последующей обработкой результатов на ЕС-1040 по программе "Синтез регрессионных моделей шаговым методом".

После реализации матрицы, расчета коэффициентов регрессии и проверки их значимости получена математическая модель взаимного влияния упомянутых факторов

$$Y = -644,49 + 30,98X_1 + 35,56X_2 - 1,0013X_1^2 - \\ - 1,7964X_3^2 - 0,3042X_1X_2 + 0,4646X_1X_3$$

На основании полученного уравнения построены графики зависимости $Y=f(X)$, характеризующие влияние каждого из входных параметров на водопоглощаемость в динамических условиях при стабилизации двух других факторов на разных уровнях /рис. 3,4,5/.

Таким образом, установлено, что с увеличением количества СЖК в жирующей композиции показатель водопоглощаемости в дина-

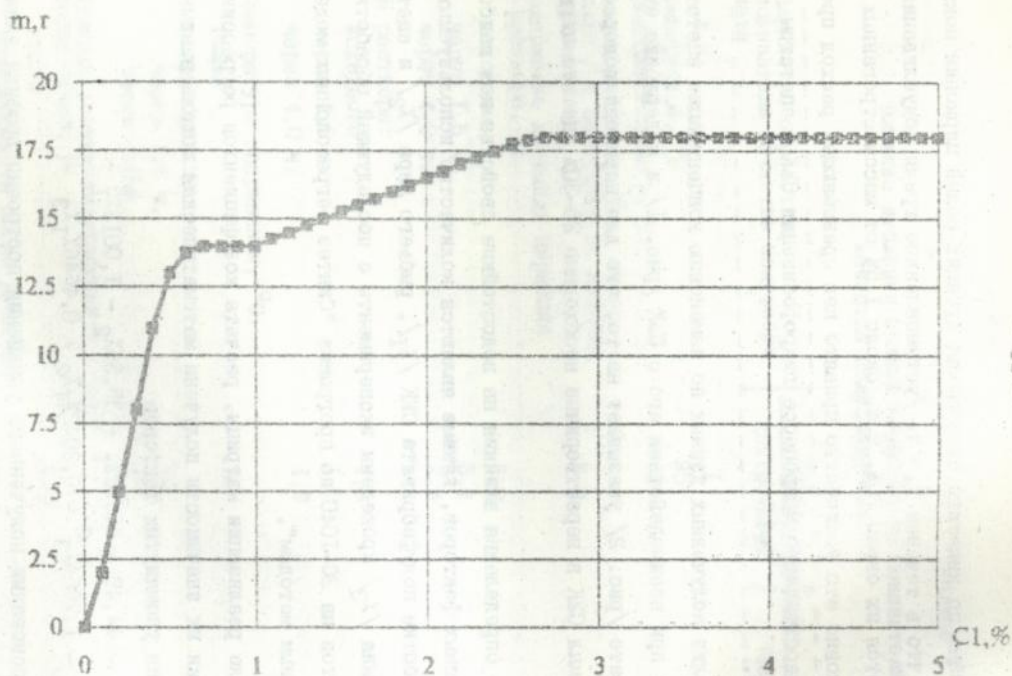


Рис. 1. Влияние концентрации ацетата циркония в растворе (C1) на количество осадка (m)

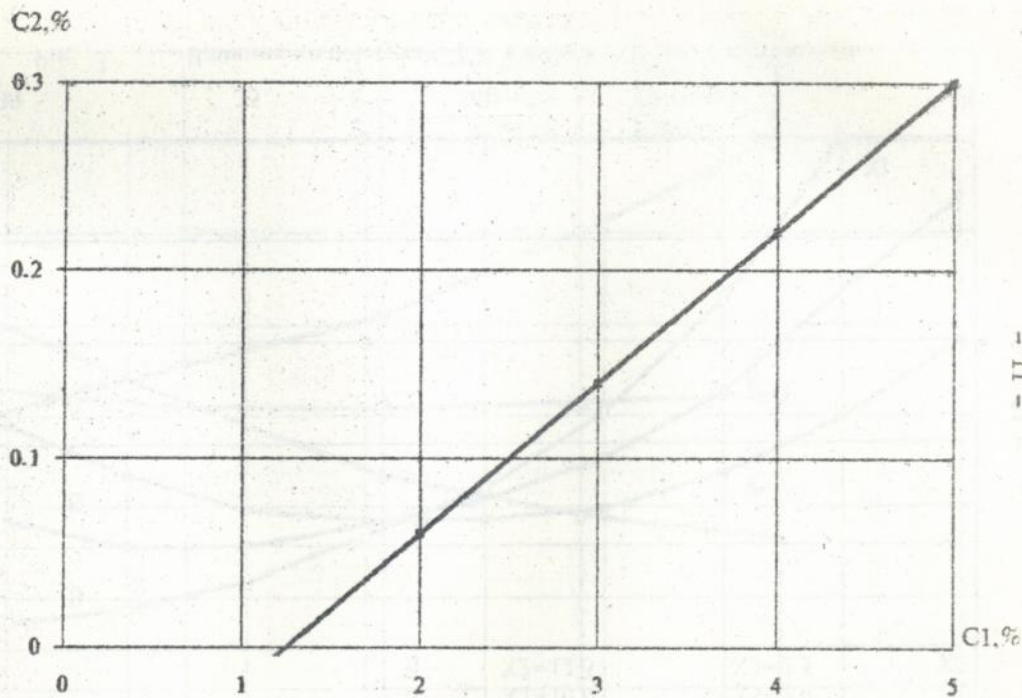


Рис. 2. Влияние концентрации ацетата циркония (C_1) на содержание диоксида циркония в фильтрате (C_2)

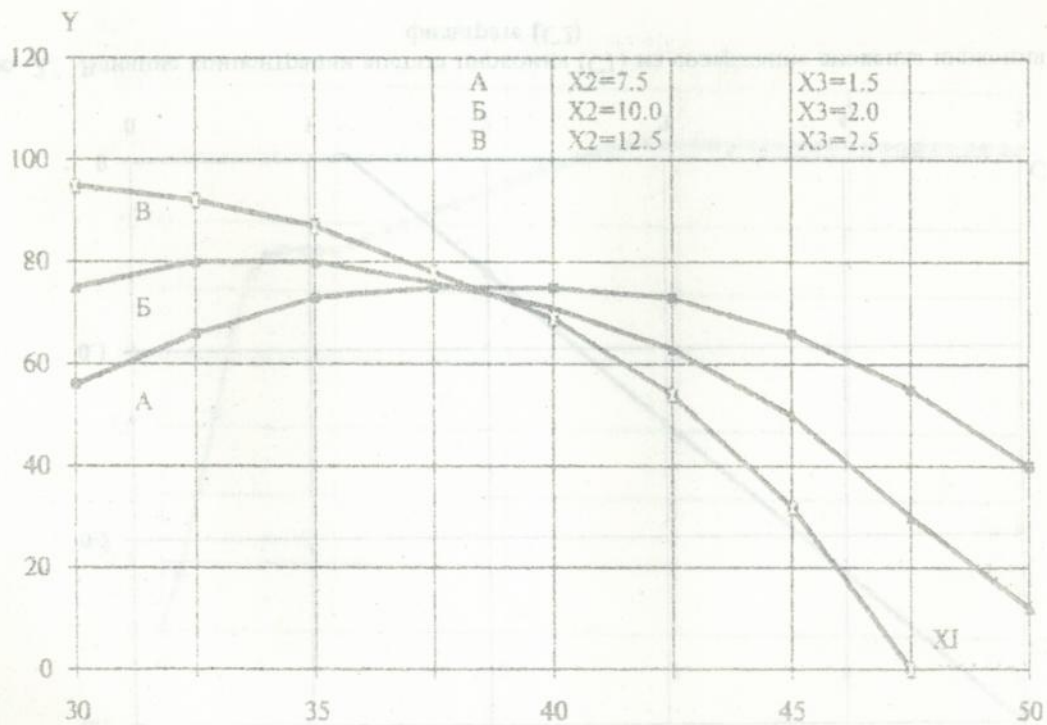


Рис. 3. Влияние количества "СЖК" в смеси (X1) на водостойкость кожи (Y)

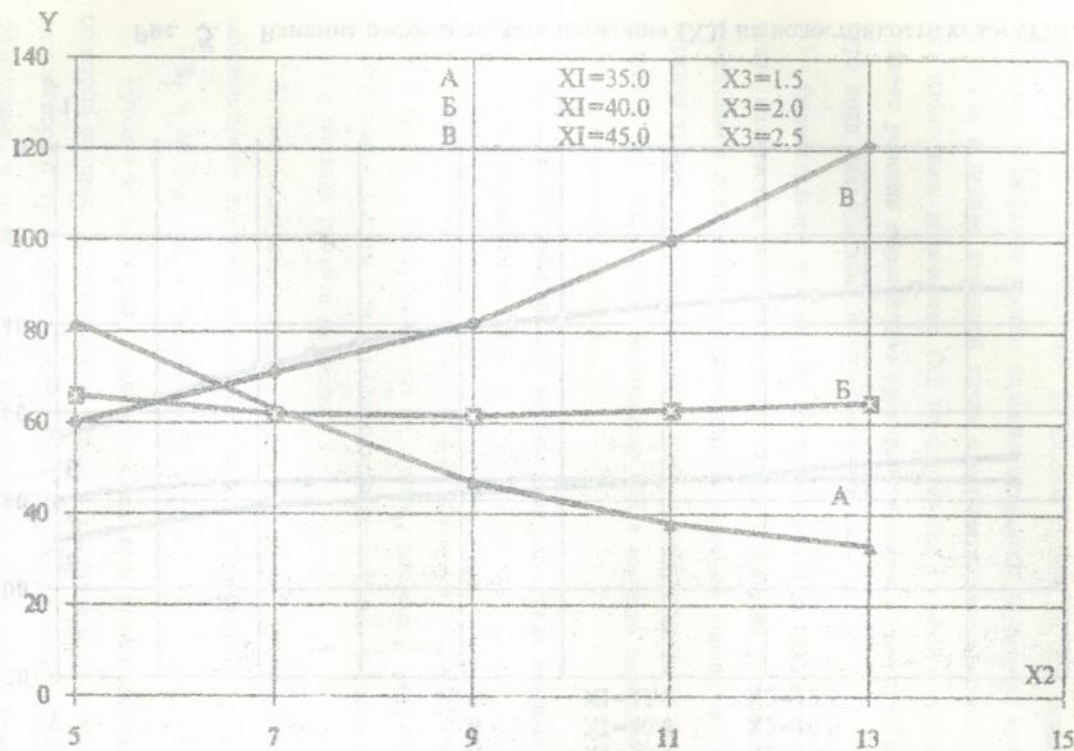


Рис. 4. Влияние расхода рыбьего жира в жирующей смеси (X2) на водостойкость кожи (Y)

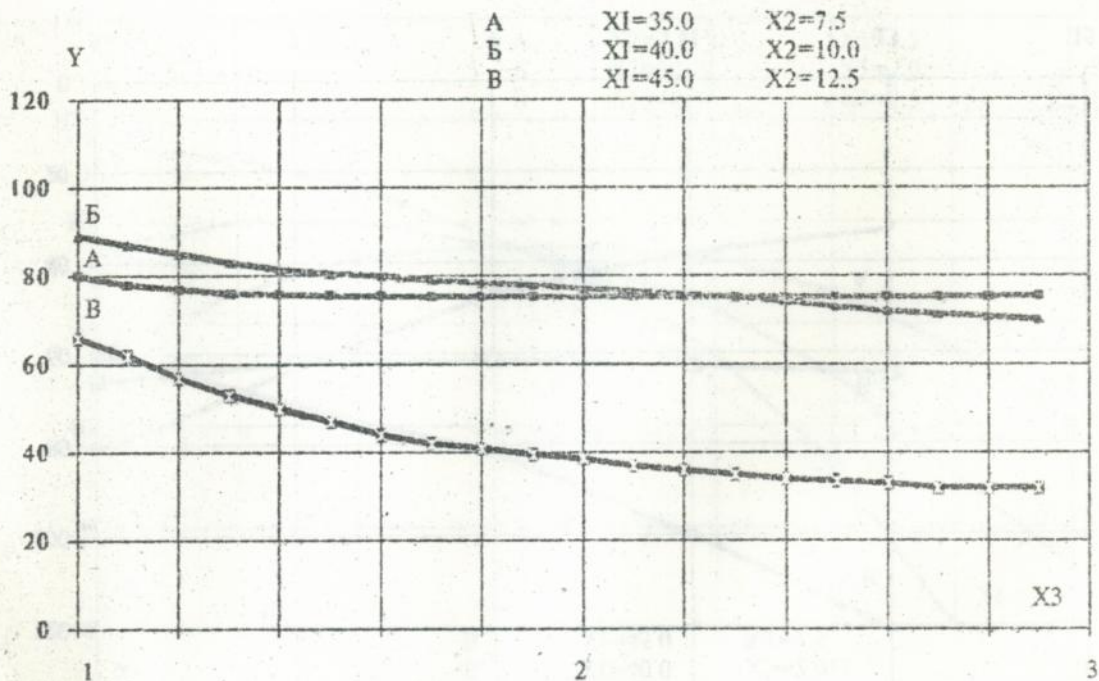


Рис. 5. Влияние расхода ацетата циркония (X3) на водостойкость кожи (Y)

мических условиях возрастает на нижнем уровне до определенного предела. На верхнем уровне падение выходного параметра начинается уже в районе звездной точки с отрицательным знаком. Очевидно, избыточное количество СЖК по отношению к ацетату циркония создает условия образования преимущественного количества в структуре кожи гидрофильных водорастворимых мкл.

Положительное влияние на водостойкость кож сказывается увеличение количества рыбьего жира на нижнем и среднем уровнях. С увеличением количества рыбьего жира в жирковой композиции на верхнем уровне водонепроницаемость кожи в динамических условиях падает в случаях, когда количества СЖК и ацетата циркония превышают оптимальные значения.

Аналогичная зависимость характеризуется также данными, выраженными графически на рис. 5.

Полученная математическая модель процесса гидрофобизации кожи и графики, построенные на ее основе, позволяют регулировать водостойкие свойства кож в зависимости от состава жировой композиции и расхода ацетата циркония.

Оптимальными значениями входных параметров для достижения максимального значения водостойкости кож установлены:

$$X_1 = 36,3\%; \quad X_2 = 13,4\%; \quad X_3 = 1,9\%$$

Метевые кожи, выработанные с соблюдением установленных параметров по своим физико-механическим и химическим свойствам удовлетворяют требованиям действующей нормативно-технической документации, а по показателям водостойкости не уступают известным отечественным и зарубежным аналогам, что видно из данных табл. 2.

Таблица 2

Показатели качества кож, выработанных
по различным методикам

Наименование показателей	Показатели качества кож, выработанных по методике				
	типовой	УкрНИИКИ	ЦБЛИКИ	Фирмы "Шток- хаузен"	с при- мене- нием ацетата цирко- ния
1	2	3	4	5	6
Предел прочности при растяжении, 9,8 МПа	1,90	1,84	1,96	1,89	2,16
Напряжение при появ- лении трещин лицевого слоя, 9,8 МПа	1,71	1,74	1,82	1,71	1,85
Удлинение при напря- жении 9,8 МПа, %	27,1	24,9	21,8	23,1	26,4
Температура сварива- ния, °С	115,5	117,0	117,0	118,0	117,5
Массовая доля в коже, % / в пересчете на абсолютно-сухую мас- су/	4,07	4,21	4,26	4,69	4,72
оксида хрома					
диоксида циркония					1,03
веществ, вымывае- мых орг.растворит.	11,2	9,8	10,1	9,6	6,4
гольевого вещества	66,6	60,0	53,2	53,1	58,1
минеральн. веществ	4,2	4,36	4,48	4,76	4,96
pH хлоркальевой вы- тяжки	6,5	5,18	4,51	4,54	5,67
Водопроницаемость в динамических условиях, мин.	16,6	54,4	27,0	63,0	71,0
Намокаемость, %					
2-х часовая	46,9	51,1	17,7	21,4	21,5
24-х часовая	86,0	99,7	51,1	47,1	52,9

	I	2	3	4	5	6
Влагоемкость, %						
2-х часовая		79,1	64,2	48,5	45,8	56,9
24-х часовая		126,9	103,6	73,6	77,2	86,5
Гигроскопичность, %		4,4	4,2	4,1	4,0	4,2
Влагоотдача, %		8,9	8,9	6,2	6,9	7,2
Пористость, %		33,1	36,7	41,6	40,6	46,7
Паропроницаемость, %		36,1	51,4	68,5	55,5	61,1
Воздухопроницаемость, $2,8 \cdot 10^{-6} \frac{м^3}{м^2 \cdot сек.}$		289,0	308,9	833,7	825,5	798,8
Адгезия к полиуретану, Н	106,5	98,6	114,0	102,0	104,6	

Изучено влияние влажно-тепловой обработки, сухого нагрева и продолжительного хранения на изменение физико-механических свойств гидрофобизованных предложенным методом кож. Существенных изменений показателей свойств, в том числе гидрофобных, не обнаружено, что видно из данных таб. 3.

Таблица 3

Изменение свойств кожи под влиянием некоторых производственных и эксплуатационных факторов

Наименование показателей	Показатели, % к исходным					
	после влажно-тепловой обр.		после сухого нагрева		после хранения в течение года	
	опыт.	контр.	опыт.	контр.	опыт.	контр.
I	2	3	4	5	6	7
Толщина, $10^{-3} м$	104,2	101,9	100,3	98,4	100,9	98,7
Нагрузка при разрыве, 9,8 Н	92,8	81,8	96,5	87,1	101,4	95,1

	1	2	3	4	5	6	7
Предел прочности при растяжении 9,8 МПа	86,5	78,4	97,4	89,9	94,1	63,8	
Нагрузка при появлении трещин лицевого слоя, 9,8 Н	89,4	82,4	96,1	89,9	101,6	98,1	
Предел прочности лицевого слоя, 9,8 МПа	92,7	84,0	98,1	90,9	101,9	95,6	
Удлинение; %							
при напряжении 9,8 МПа	119,7	113,6	109,3	103,7	116,1	109,9	
при появлении трещин лицевого слоя	94,6	89,1	94,9	90,5	101,2	100,8	
общее	105,1	99,8	103,1	94,1	108,3	104,1	
Намокаемость в статич. условиях, %							
2-х часовая							
24-х часовая	91,6	86,9	101,1	104,8	93,1	88,9	
Водопроницаемость в динамических условиях, мин.	100,7	97,4	101,4	89,1	121,4	74,9	

В четвертой главе изложены некоторые особенности проведения технологических операций, способствующие достижению хорошего эффекта гидрофобизации по предложенному методу, разработан промышленный вариант технологии производства кожи нитевой для верха обуви хромового дубления. Производственные испытания подтвердили результаты экспериментальных работ, выявивших положительное влияние обработок СЖК и ацетатом циркония на водостойкие свойства кож.

Установлено, что при расходе 10% от массы отбракованных кож жирующих веществ содержащих до 40% СЖК, 20% кожласти и др. ис-

пользуемых предприятиями компонентов при последующей обработке ацетатом циркония /4% от массы строганных кож/ получают равномерно и интенсивно окрешенные кожи без стяжки и отдушистости, более высокого качества, о чем свидетельствуют данные экспертной их оценки / табл. 4 /. Результаты эксперимента и производственные испытания показали более высокую стабильность площади кожи после многократного увлажнения-высушивания. Это подтверждает наши выводы о дополнительном структурировании кожи избыточным количеством солей циркония, не вступивших во взаимодействие с СЖК.

Таблица 4

Оценка готовых кож, выработанных
в производственных условиях

Показатели	Варианты обработки	
	опытный	контрольный
Усадка кож после трёхкратного увлажнения-высушивания, %	0,5	1,9
Площадь кож, % к контрольным	100,8	100,0
Изменение толщины, % к контрольным	100,1	100,0
Количество кож в партии, %:		
сдвинных к отщипу и отдушистости	-	7
со стяжкой лица	-	4
с рыхлыми пеллинами	-	6
Сортность кож, % первосортных единиц	95,8	89,4

Физико-механические свойства и химический состав гидрофобизованных кож соответствуют требованиям действующей нормативно-технической документации, а показатели намокаемости, водопоглощаемости и влагоемкости значительно превосходят показатели контрольных кож, выработанных по действующей технологии, при этом изменение показателей гигиенических свойств таких кож в допустимых пределах / табл. 5 /,

Таблица 5

Водостойкие и гигиенические свойства кож

Наименование показателей	Варианты обработки партий	
	опытная	контрольная
Намокаемость в статических условиях, %		
2-х часовая	15,9	55,8
24-х часовая	45,3	73,9
Водопоглощаемость в динамических условиях после намокания-высушивания, мин.		
1-й цикл измерений	71,0	5,0
2-й цикл измерений	75,0	4,0
3-й цикл измерений	78,0	3,8
Влагоемкость, %		
2-х часовая	56,9	72,2
24-х часовая	86,5	126,9
Воздухопроницаемость, $2,8 \cdot 10^{\frac{6,3}{M^2 \cdot \text{сек.}}}$		
	242,8	117,6
Пористость, %		
	46,7	38,1
Гигроскопичность, %		
	4,2	4,4
Влагоотдача, %		
	7,2	8,9

Разработанная и утвержденная технология гидрофобизации шп-тевых кож прошла производственную проверку и рекомендована к внедрению.

Эффективность от внедрения может быть достигнута за счет повышения сортности кож, которое составило 6,4% первосортных единиц.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Проведены исследования, теоретически и практически доказана возможность применения ацетата циркония для обработки полубельриката с целью улучшения потребительских свойств кожи шп-тевой для верха обуви хромового дубления.

2. Предложен способ гидрофобизации кож путем жирования составами, содержащими синтетические жирные кислоты с последующей обработкой ацетатом циркония. Установлено, что наряду с достижением эффекта гидрофобизации, кожи приобретают ряд других положительных свойств, характерных для кож, обработанных циркониевыми солями.

3. Оптимизацией математической модели, характеризующей взаимное влияние состава жировой смеси и расхода ацетата циркония на водостойкость кож, установлены их оптимальные значения для достижения максимального показателя водопроницаемости кожи в динамических условиях.

4. Разработана технология гидрофобизации шп-тевой кожи для верха обуви хромового дубления. Результаты химических и физико-механических испытаний гидрофобизованных кож, в том числе повторные влажно-тепловые обработки, продолжительность хранения и др. указывают на необратимость приобретенных гидрофобных свойств кож.

6. Результаты экспериментов и производственные испытания показали более высокую стабильность площади гидрофобизованных кож после многократного увлажнения-высушивания, что подтверждает предположение о дополнительном структурировании кожи избыточным количеством солей циркония, не вступивших во взаимодействие с СЖК.

7. Разработанная на основании проведенных исследований технология гидрофобизации прошла производственную проверку на Киевском арендном предприятии "Чинбар" и рекомендована к внедрению. Ожидаемый экономический эффект может быть получен за счет повышения сортности кож, которое составило 6,4% первосортных единиц.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Цеменко Г.В., Глубиш П.А., Журавський В.А., Цимбаленко О.О. Застосування солей цирконію для обробки шкіри // Легка промисловість. - 1992. - № 3. - С. 32.
2. Цеменко Г.В., Глубиш П.А., Журавський В.А.; Цимбаленко О.О. Підвищення водостійкості вхтових шкір.// Легка промисловість. - 1992. - № 3. - С. 47-50.
3. А.С. № 1715841 /СССР/ МКІ С 14 С 9/00, 9/04. Способ эмульсионного жирования и гидрофобизации кож / П.А.Глубиш, Г.В.Цеменко, А.А.Цимбаленко и др. КТИЛП. - № 4807272/12; Заявл. 20.02.90; Спубл. 29.02.92, Бюл. № 8.
4. Цеменко Г.В. Дослідження впливу кремнійорганічних сполук на гідрофобні властивості термостійкої вхти // Легка промисловість. - 1989. - № 3. - С. 22.

5. Цеменко Г.В., Глубиш П.А., Журавський В.А. Математичне моделювання гідрофобізації вихтової шкіри хромового дублення для верху взуття // Легка промисловість. - 1992. - № 4. - С. 44-46.
6. Отчет по НИР. Совершенствование технологии жирования и управления термофти с целью улучшения ее потребительских свойств. - КТИШ; Руководитель: Журавский В.А., № ГР 01.89.0064894. - К., 1991г., - III с.

Handwritten signature in blue ink.

Подп. к печ. 10.11.93г. Формат 60x84 1/16. Бумага
тип №1. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,39. Усл. кр.-отт. 1,50.
Уч.-изд. л. 1,09. Тираж 110. Зак. 1659. Бесплатно.

Участок оперативной полиграфии при Государственной академии
легкой промышленности Украины.
252601, Киев-11, ул. Нежировича-Данченко, 2.

Handwritten number 10044

АВ 28.625

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..