

Державна Академія  
легкої промисловості України

На правах рукопису



Ярема Зореслав Петрович

УДК 675.024.46

Розробка технології виробництва шкіри  
з використанням модифікованих сполук  
кремнію і алюмінію

Спеціальність 05.19.05 - "Технологія шкіри та хутра"

Автореферат  
дисертації на здобуття вченого ступеню  
кандидата технічних наук

Київ - 1996



645.01  
48 36 131

Робота виконана в Науково-дослідному Інституті шкіряно-взуттєвої промисловості (УкрНДІШП) і Державній Академії легкої промисловості України.

Науковий керівник:

кандидат технічних наук, професор Журавський В.А.

Офіційні опоненти: д.т.н. Глубиш П.А.

к.т.н. Горбачов А.А.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00757100 (K)

Головне підприємство: Акціонерне товариство "Чинбар".

Захист відбудеться: "25" грудня 1996 року о 10 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради к.01.17.03. Державної Академії легкої промисловості України в аудиторії 1-0203 за адресою: 252011, ГСП, Київ-11, вул. Немировича-Данченка, 2.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Державної Академії легкої промисловості України.

Автореферат розісланий "25" листопада 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради к.01.17.03 к.т.н., професор Журавський В.А.

*[Handwritten signature]*

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Перед шкіряною промисловістю стоїть проблема зменшення шкідливих викидів в навколишнє середовище. Одним з напрямків вирішення цієї проблеми є розробка способів дублення без використання сполук хрому і фенольних дублячих сполук. При збільшенні дефіциту на шкіряну сировину, сполуки хрому, натуральні та синтетичні органічні дублячі речовини актуальною є розробка ресурсозберігаючих технологій. Важливе значення має розширення асортименту шкір.

Мета роботи полягає у дослідженні можливості одержання шкіри комбінованого алюміній-кремнієвого дублення при виробництві шкіри для верху взуття і підкладки з шкур великої рогатої худоби без використання сполук хрому і органічних дублячих речовин. У відповідності з поставленою метою визначені такі задачі:

дослідити вплив технологічних факторів (витрати сполук алюмінію, вид маскуючих реагентів і допоміжних гідроксилвмісних матеріалів) і властивості напівфабрикату після першої фази дублення (алюмініування): гідротермічну стійкість, капілярно-пористу структуру, пружно-пластичні характеристики; дослідити стійкість розчинів кремнієвої кислоти при її модифікації сполуками алюмінію;

дослідити вплив дублення розчинами кремнієвої кислоти і алюмо-кремнієвими розчинами на фіксацію колагеном сполук кремнію і алюмінію, на міцність утворених зв'язків між дублячими сполуками і колагеном при дії роздублюючих реагентів;

дослідити можливий механізм взаємодії сполук алюмінію, кремнію і алюмо-кремнієвих сполук з колагеном;

оптимізувати витрати для другої фази дублення сполук кремнію і алюмінію з використанням математичного методу ортогонального планування другого порядку;



дослідити вплив обробки алюмінізованого напівфабрикату перед другою фазою дублення стійкої до дії електролітів у кислому середовищі емульсією жируючих речовин і сполуками полімерів на результати дублення і властивості шкіри;

визначити необхідність фіксуючої обробки сполуками алюмінію при досліджуваному способі дублення;

оцінити споживчі властивості шкір, одержаних по технології, в основу якої закладено спосіб комбінованого двофазного алюміній-кремнієвого дублення.

**Наукова новизна.** За допомогою комплексу хімічних і хіміко-технологічних методів дослідження вперше показана можливість застосування сполук алюмінію і кремнію(кремнієвої кислоти) при двофазному дубленні з використанням алюмінієво-калієвих галунів-перша фаза, і кремнієвої кислоти разом з галунами-друга фаза. На базі вивчення закономірностей процесу алюмо-кремнієвого дублення досліджено вплив попередньої обробки стійкою до дії електролітів жирОВОЮ емульсією і органічними полімерами на результати другої фази дублення і властивості шкіри. Запропонований можливий механізм взаємодії сполук кремнію і алюмінію між собою і колагеном, а також механізм модифікації процесу дублення емульсією жируючих речовин і органічними полімерами комбінованого алюміній-кремнієвого фазного методу дублення.

**Практична цінність.** Результати досліджень дозволили розробити технологію виробництва шкір для верху взуття з шкур великої рогатої худоби, в основу якої закладено спосіб комбінованого двофазного алюміній-кремнієвого дублення. Одержані шкіри задовольняють вимогам стандарту на шкіру для верху взуття по фізико-механічним властивостям, які не змінюються в часі. Запропонована технологія дозволяє:

виключити використання шкідливих сполук хрому;

виключити використання органічних дублячих речовин;

більш ефективно використовувати шкіряну сировину (в порівнянні з її використанням при хромовому методі дублення);

використані безбарвні дублячі речовини дозволяють одержати білу шкіру при зменшенні витрат оздоблювальних матеріалів, а також ворсову шкіру білого кольору;

знизити загальні витрати дублячих речовин в порівнянні з іншими способами безхромового дублення.

Економічний ефект від застосування розробленої технології складає 76.708 млн.крб. на 100 кв.м готової шкіри, в т.ч. 4.059 млн.крб за рахунок економії сировини, 11.366 млн.крб за рахунок зменшення витрат на використання хімічних матеріалів і 61.285 млн.крб за рахунок ліквідації забруднення навколишнього середовища сполуками хрому.

Апробація. Розроблена технологія перевірена у виробничих умовах шкіряного цеху УкрНДІШП і на Київському АТ "Чинбар". Одержано позитивні результати, технологія рекомендована до впровадження.

Публікації. За матеріалами дисертації опублікована одна стаття, одержані авторське свідоцтво СРСР та патент РФ, прийнята до розгляду заявка на патент України, зроблені доповіді на республіканській конференції молодих вчених по шкіряно-взуттєвій промисловості (листопад 1992 р.), науковій конференції професорсько-викладацького складу КТІЛП (квітень 1992 р.).

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, семи розділів основного тексту, висновків, списку літератури і чотирьох додатків. Робота викладена на 197 сторінках машинописного тексту, містить 22 таблиці, 23 малюнки.

### ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність теми дисертації, визначена мета і головні напрямки дослідження.

В розділі 1 дано огляд літератури з основних робіт в області дублення сполуками алюмінію, кремнію. Показана перспективність застосування комбінованих і фазних методів дублення з використанням сполук алюмінію і кремнію.

В розділі 2 описані об'єкти і методи дослідження. В роботі використовували роздвоєну голину бичини легкої, напівфабрикат з бичини легкої після першої фази дублення сполуками алюмінію і стругання. Як моделі використовували желатинові плівки, а також порошок голини. В якості дублячої речовини використовували алюмо-калієві галуни. Для приготування розчинів кремнієвої кислоти використовували хімічно чистий метасилікат натрію і технічний силікат натрію содового і електродного способів одержання. В якості лужного реагенту використовували оксид магнію. В якості жируючих матеріалів, які дають стійкі до дії електролітів емульсії, використовували пасту ВНІЖ, "Полікс", "Хлосінар". Для модифікації дублення використовували дисперсію МБМ-3. Для дослідження характеру взаємодії сполук алюмінію і кремнію з функціональними групами білку використовували ІЧ - спектр оброблених желатинових плівок на приладі Specord M-80. Для постановки і аналізу експериментів при розробці параметрів другої фази алюміній-кремнієвого дублення застосовано метод математичного планування з використанням ортогонального плану другого порядку.

В розділі 3 викладені результати експериментів по дослідженню впливу параметрів дублення сполуками алюмінію (перша фаза) на його результати. Встановлено, що введення маскуючих реагентів у розчини галунів (форміату натрію, ацетату натрію, фталевого ангідриду, лимонної кислоти, форміату натрію і фталевого ангідриду разом) дозволяє одержати стійкі розчини сполук алюмінію при значенні  $pH = 4,2$  без утворення осаду гідрооксиду алюмінію. Дублення сполуками алюмінію з застосуванням маскуючих реагентів при обмеженому їх використанні

сприяє підвищенню температури зварювання напівфабрикату, збільшенню формуючої дії сполук алюмінію по відношенню до структури дерми; більшою мірою це проявляється при спільному використанні формиату натрію і фталевого ангідриду. Досліджено вплив витрат галунів на результати першої фази дублення. При використанні сполук алюмінію в межах 0,8-0,5% з розрахунку на оксид алюмінію одержані близькі показники гідротермічної стійкості напівфабрикату і формування його структури, що гарантує виконання подальших механічних операцій (віджимання, двоїння, стругання) без технологічних ускладнень. Подальше зниження використання галунів для першої фази дублення недоцільно. Досліджено вплив типу лужного реагенту для підвищення рН робочого розчину на результати першої фази дублення. Використання оксиду магнію сприяє більш рівномірному розподіленню сполук алюмінію в структурі дерми і кращому її формуванню в порівнянні з карбонатом натрію. При введенні гідроксилвмісних сполук (1-4 бутиленгліколю, гліцерину, меляси) до складу дубильного розчину спостерігається невелике підвищення формуючої дії галунів, підвищення рівноважної вологості висушеного напівфабрикату, швидкості і повноти його розмочування при зануренні у воду. Ці реагенти можуть використовуватися при потребі висушування напівфабрикату після першої фази дублення для його зберігання або транспортування. Досліджено вплив першої фази дублення на проникність напівфабрикату для рідин і його пружно-пластичні властивості (таблиця 1).

Проникність капілярно-пористої структури для рідин і пружно-пластичні властивості зразків після першої фази дублення сполуками алюмінію близькі з такими ж для хромованого напівфабрикату і значно відрізняються від вказаних характеристик для пікельованої голини. Вони вказують на можливість ефективної підготовки структури напівфабрикату без використання сполук хрому до другої фази дублення.

Таблиця 1

## Вплив виду обробки на властивості голини і напівфабрикату

Вид обробки голини і напівфабрикату,	Проникність для рідини, мл/см <sup>2</sup> -год		Деформація при напрузі, кг/см <sup>2</sup> ,%			Складові частини деформації, %			Температура зварювання °С
	після обробки	після промивки	1,0	3,0	5,0	Умов. пружна	Умов. еластична	Умов. за-лишкова	
витрати реагентів*, рН в кінці процесу									
1. Пікелювання: NaCl-6%, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -0,7% форміат натрію-0,6% фталева кислота-0,3% рН = 3,6	4,0	0,0	20,6	29,8	39,7	42,2	32,8	25,0	58
2. Дублення (1 фаза) галуни-0,6%(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) рН = 4,0	8,2	4,8	18,4	23,9	34,5	62,9	23,1	14,2	74
3. Дублення дублячі сполуки хрому основністю 40%-0,6% (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) рН = 4,0	9,1	5,4	17,5	25,0	33,5	65,4	22,2	12,4	84
4. Аналогічно досліді 2 + пікелювання перед другою фазою дублення: NaCl- 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -0,6% рН = 3,4	8,7	-	-	-	-	-	-	-	73

\* В досліді 1, 2, 3 витрати реагентів наведені від маси голини, в досліді 4 - від маси напівфабрикату

В розділі 4 викладені результати досліджень умов одержання розчинів кремнієвої кислоти і їх взаємодії з сполуками алюмінію і колагеном. Експериментально доведено, що при параметрах, ідентичних передбаченим при одержанні розчинів (золей) кремнієвої кислоти, але передбачаючих введення в розчин сірчаної кислоти галунів одержано розчини кремнієвої кислоти з більш високою стійкістю до гелеутворення при підвищенні рН і в часі. При добавленні сполук алюмінію в кількості 5% з розрахунку на оксид алюмінію від маси кремнієвої кислоти її розчин зберігає стійкість при рН 3,0-3,2 протягом восьми діб. Для немодифікованих розчинів в цих умовах гелеутворення настає через чотири години після приготування розчину. Про міцне зв'язування сполук алюмінію з -Si-OH групами кремнієвої кислоти свідчать результати модельного досліду, в якому встановлено, що полікремнієвою кислотою стійко до промивки водою зв'язується в шість разів більше сполук алюмінію, ніж аеросилом марки А-175. На серії модельних дослідів визначали зв'язування порошком голини сполук кремнію при кремнієвому, сполук алюмінію і кремнію при алюмінієво-кремнієвому дубленні. Попередньо алюмініований порошок голини зв'яже більшу кількість сполук кремнію і алюмінію. При комбінованому алюмінієво-кремнієвому дубленні порошком голини фіксується більша кількість сполук кремнію, ніж при обробці тільки кремнієвою кислотою. Маскуючі реагенти стабілізуюче діють на алюміній-кремнієві сполуки, сприяють підвищенню їх стійкості при підвищенні рН робочого розчину до рівня 3,5-4,0 - зони максимальної фіксації сполук кремнію і алюмінію білком. Роздублюванням порошку голини 0,5 Н розчинами гідроксиду натрію, сірчаної кислоти і сегнетової солі встановлено: при роздублюванні розчином гідроксиду натрію спостерігається збільшення кількості вилучених сполук кремнію для порошку голини кремнієвого дублення в порівнянні з порошком алюмінієво-кремнієвого дублення. Це можна пояснити руйнуванням переважно водневих зв'язків у лужному середовищі, утворених між полікремнієвою кислотою і колагеном в першому випадку і наявністю

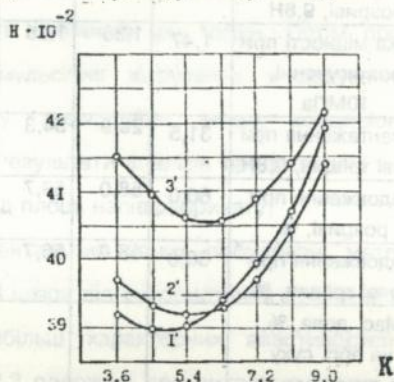
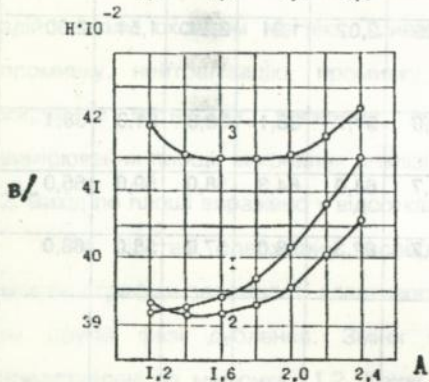
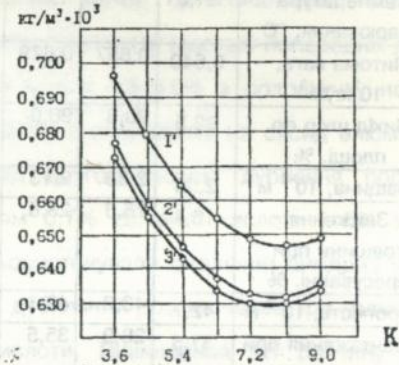
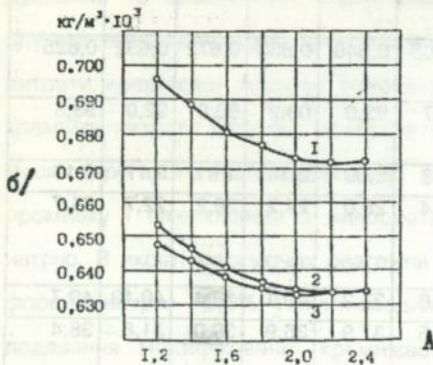
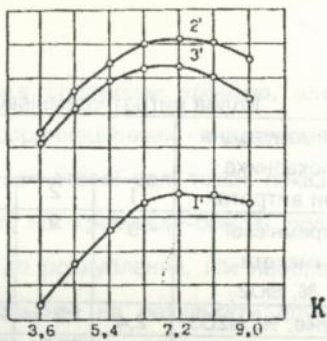
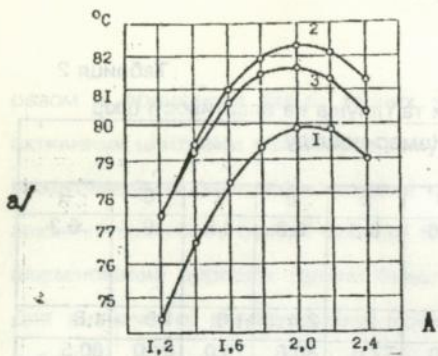
разом з водневими більш міцних зв'язків між сполуками кремнію, алюмінію і активними центрами колагену, в тому числі і координаційними - в другому випадку; роздублювання розчинами сірчаної кислоти і сегнетової солі також показало, що алюміній-кремнієво-білкові сполуки більш стійкі, ніж кремнієво-білкові; попередньо алюмініований порошок голини більш стійкий до роздублення, ніж необроблений. Для визначення впливу сполук кремнію і алюмінію на результати другої фази дублення та властивості шкіри використано метод ортогонального планування другого порядку повного факторного експерименту. На підставі попередніх дослідів витрати кремнієвої кислоти змінювали в межах 3,6-9,0% з розрахунку на оксид кремнію, витрати галунів - в межах 1,2-2,4% з розрахунку на оксид алюмінію від маси струганого напівфабрикату. Перед другою фазою дублення проводили промивку і пікелювання з використанням 0,7% сірчаної кислоти і 5% хлориду натрію. В якості маскуючих реагентів використовували фталевий ангідрид - 0,3% і форміат натрію - 0,5%. Галуни вводили в дубильний розчин через три години після додавання модифікованої кремнієвої кислоти. Підвищення рН розчину до 4,0 здійснювали оксидом магнію. Тривалість дублення сім годин. Потім проводили промивку, нейтралізацію, промивку, емульсійне жирування з дозуванням 8% жируючих матеріалів, промивку, сушку, зволоження, тяжку, кондиціонування, вимірювання площі, виконання аналізів. Результати аналізів представлені в таблиці 2. Вихід по площі виражено у відсотках від площі напівфабрикату.

На підставі одержаних експериментальних даних побудовані математичні моделі і графіки залежності властивостей шкіри від використання дублячих речовин на другій фазі дублення. Зміни найбільш характерних властивостей шкіри представлені на малюнках 1,2. Криві 1,2,3 одержані при витратах сполук кремнію відповідно 3,6; 6,3; 9%  $\text{SiO}_2$ . Криві 1', 2', 3' одержані при витратах сполук алюмінію відповідно 1,2; 1,8; 2,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Встановлено, що використання кремнієвої кислоти

Таблиця 2

Вплив витрат кремнієвої кислоти та галунів на властивості шкір

Найменування показника при витратах	Номер досліджу								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
кремнієвої кислоти, %, SiO <sub>2</sub>	9	9	3,6	3,6	6,3	6,3	3,6	9	6,3
галунів, %, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4	1,2	2,4	1,2	1,2	2,4	1,8	1,8	1,8
Температура зварювання, °С	81,3	78,0	80,0	75,0	77,0	80,6	79,0	81,0	80,5
Питома вага, 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>	0,640	0,657	0,679	0,705	0,648	0,633	0,672	0,632	0,625
Вихід шкір по площі, %	92,5	90,8	90,0	90,7	93,0	03,2	90,0	92,0	93,3
Товщина, 10 <sup>-3</sup> м	2,38	2,33	2,13	1,93	2,09	2,14	1,91	2,17	2,13
Зниження товщини при пресуванні, %	16,4	26,3	28,8	43,4	26,0	24,2	29,2	22,7	24,7
Жорсткість, 10 <sup>-2</sup> Н	42,7	43,2	42,1	40,6	37,2	40,1	38,4	40,13	40,7
Навантаження при розриві, 9,8Н	31,5	28,9	35,5	41,5	37,9	36,9	39,0	31,8	38,4
Межа міцності при розтягуванні, 10МПа	1,47	1,38	1,75	2,25	2,02	1,91	2,14	1,54	2,00
Навантаження при появі тріщин, 9,8Н	31,5	28,9	34,3	41,0	37,7	36,1	38,8	31,3	38,1
Подовження при розриві, %	60,0	58,0	59,7	60,7	64,0	64,3	58,0	59,0	65,0
Подовження при появі тріщин, %	60,0	58,0	56,7	59,7	62,3	58,0	57,0	58,0	63,0
Мас. доля, %, на абс. суху речовину: мінеральних речовин	23,7	19,7	14,9	14,0	16,8	19,5	14,1	22,0	18,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4	3,2	4,7	3,2	3,3	5,2	4,3	4,6	4,6
SiO <sub>2</sub>	17,0	15,5	8,3	8,5	12,6	13,5	8,5	17,3	13,4

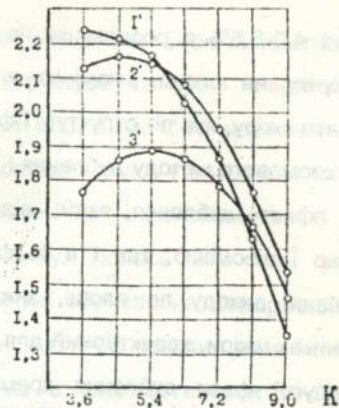
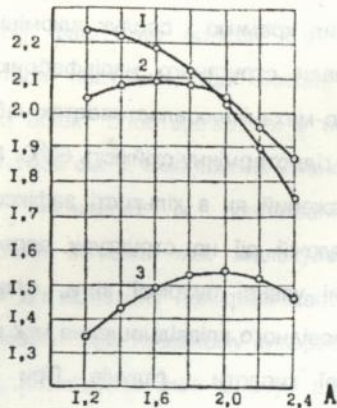


Мал. 1. Залежність від витрат дублячих речовин на другій фазі дублення:  
 а/ температури зварювання;  
 б/ уявної питомої ваги;  
 в/ жорсткості.  
 А - витрати сполук алюмінію, %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ,  
 К - витрати сполук кремнію, %  $\text{SiO}_2$

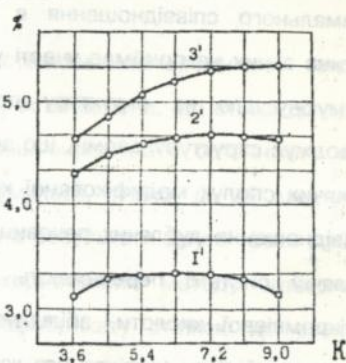
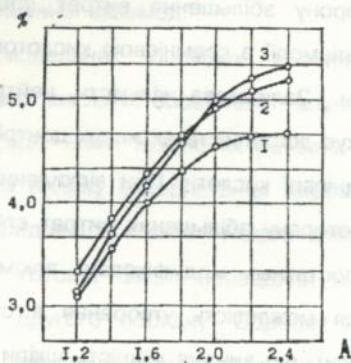
МПа·Ю

МПа·Ю

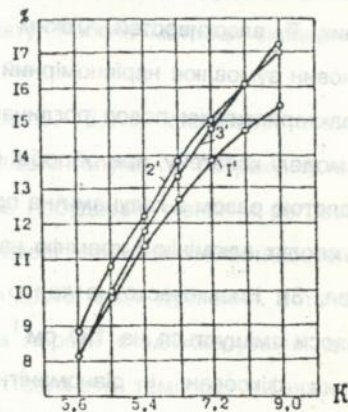
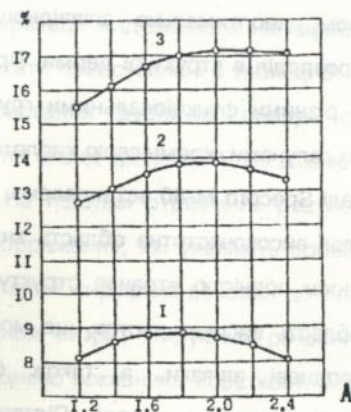
а/



б/



в/



Мал.2. Залежність від витрат дублячих речовин на другій фазі дублення:

а/ межі міцності при розтягуванні;

б/ вмісту оксиду алюмінію;

в/ вмісту оксиду кремнію.

А - витрати сполук алюмінію, % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

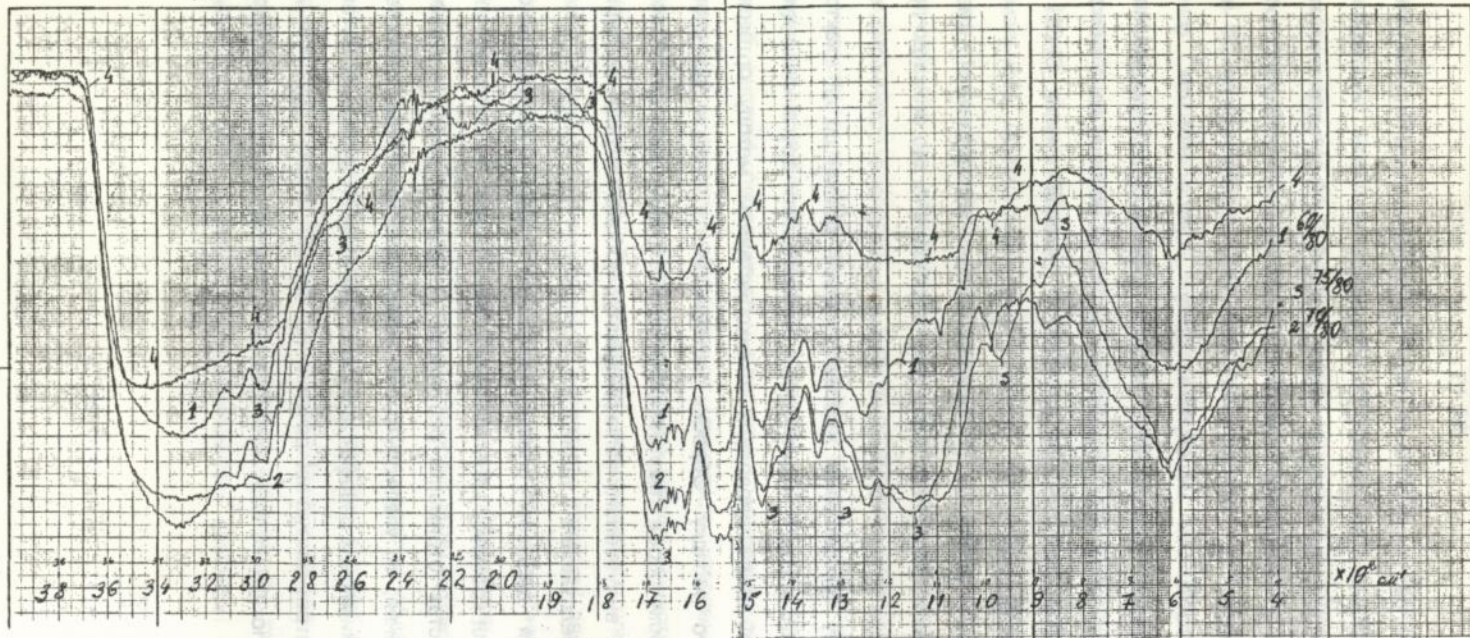
К - витрати сполук кремнію, % SiO<sub>2</sub>

на рівні 4,0-6,5% з розрахунку на оксид кремнію і сполук алюмінію 1,5-1,8% з розрахунку на оксид алюмінію від маси струганого напівфабрикату дозволяє одержати шкіру, яка по структурі і фізико-механічних властивостях наближається до шкіри хромового методу дублення і має гідротермічну стійкість  $83^{\circ}\text{C}$ . Максимальний прояв ефекту дублення, який відображений як в кількості зафіксованих сполук кремнію і алюмінію, так і в їх формуючій дії на структуру дерми, а саме: у збільшенні виходу по площі, зниженні уявної питомої ваги, фізико-механічних показниках шкіри, характерний для відповідного співвідношення між використанням для другої фази дублення кремнієвої кислоти і галунів. При відхиленні від оптимального співвідношення в сторону збільшення витрат сполук алюмінію, частина з них не приймає участі у взаємодії з кремнієвою кислотою і має меншу формуючу дію на структуру дерми. Залишкова кількість нейтральних солей зневоджує структуру дерми, що знижує доступність активних центрів колагену для дублячих сполук модифікованої кремнієвої кислоти. При відхиленні оптимального співвідношення дублячих речовин в сторону збільшення витрат сполук кремнію у дублячій системі переважають недостатньо модифіковані алюмінієм частинки полікремнієвої кислоти, збільшується можливість утворення в структурі дерми просторової сітки (силікатного каркасу), що знижує міцність шкіри і погіршує ряд інших її властивостей. Таким чином, неоптимальне співвідношення дублячих речовин зумовлює нерівномірний їх розподіл в структурі дерми. При вивченні змін характеристичних полос поглинання різними функціональними групами желатину, як моделі колагену, при обробці його галунами, кремнієвою кислотою і кремнієвою кислотою разом з галунами на приладі Specord M-80 встановлено, що при спільній дії сполук алюмінію і кремнію на білок високочастотна область значно змінюється (мал. 3). Низькочастотне крило полоси повністю втрачає структуру, а максимум полоси зміщується на  $150\text{ см}^{-1}$  в область високих частот, що може свідчити про більш фіксовані і різноманітні водневі зв'язки, а також більший ступінь полімеризації білку в результаті міжланцюгової взаємодії. Підтвердженням цього

служить той факт, що полоси C-H груп втрачають свою індивідуальність і розширюються настільки, що зникає їх структура на фоні широкої полоси. Аналогічний ефект спостерігається в області C-C, C-O, C-N валентних коливань білку ( $1300-1050 \text{ см}^{-1}$ ). Зменшення інтенсивності цих полос (типове для просторової структури) викликало їх розширення внаслідок різноманіття і кількості міжланцюгових зв'язків між молекулами білку. Полоса  $970 \text{ см}^{-1}$  у випадку добавлення до желатину полікремнієвої кислоти обумовлена деформаційними Si-OH коливаннями. При спільному використанні дублячих речовин вона зникає, що є свідомством позитивної ролі сполук алюмінію в фіксації вільних Si-OH груп в результаті хімічної взаємодії.

На модельних дослідах з використанням полікремнієвої кислоти і полікремнієвої кислоти, обробленої галунами, встановлено, що стійка до промивки водою фіксація ними жируючих речовин більш виражена в останньому випадку. Дослідження впливу використання жирової емульсії, стійкої до дії електролітів в кислому середовищі, в якості модифікатора на результати другої фази дублення і властивості готової шкіри проводили з використанням методу ортогонального планування другого порядку. Обробку напівфабрикату стійкою до електролітів емульсією проводили перед пікелюванням, другу стадію жирування виконували після нейтралізації видубленого напівфабрикату. Робоча матриця експерименту і його результати представлені в таблиці 3.

Використання дублячих сполук складало: 5,5% кремнієвої кислоти з розрахунку на оксид кремнію, 1,6% алюмо-калієвих галунів з розрахунку на оксид алюмінію. На підставі отриманих результатів побудовані рівняння регресії та їх графічні відображення, які уявляють собою моделі залежності властивостей шкіри від використання жируючих речовин до і після другої фази дублення. Встановлено, що збільшення витрат жируючих речовин на першій стадії жирування до 4-6% сприяє зниженню показника жорсткості без суттєвих змін температури зварювання.



Мал.3. ІЧ-спектри плівок:

- 1 - желатину;
- 2 - желатину, обробленого кремнієвою кислотою;

- 3 - желатину, обробленого алюмо-калієвими галунами;
- 4 - желатину, обробленого кремнієвою кислотою разом з алюмо-калієвими галунами

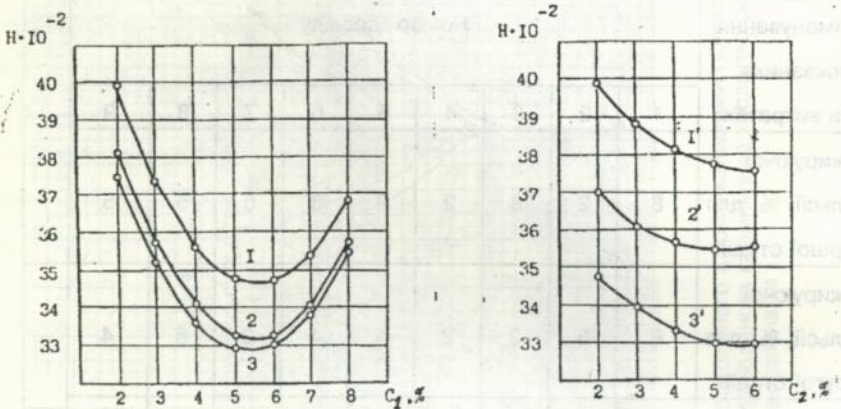
Вплив витрат та стадій введення жируючих емульсій

на властивості шкір

Найменування показника при витратах	Номер досліду								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
жируючої емульсії, %, для першої стадії	8	2	8	2	2	8	5	5	5
жируючої емульсії, %, для другої стадії	6	6	2	2	4	4	2	6	4
Температура зварювання, %	74	81	76	82	80	74	81	80	79
Жорсткість, $10^{-2}$ Н	35	37	38	41	39	35	37	31	32
Мас.доля, %, на абс. суху речовину: звязаних жируючих	5,2	3,3	4,7	2	2,9	5,1	4,3	5,5	5,2
жируючих, що вимиваються органічними розчинниками	14,6	11,0	11,8	5,0	7,9	14,0	8,4	14,3	12,0

При цьому зростає вміст у шкірі жируючих речовин, що не вимиваються органічними розчинниками. Аналогічне збільшення витрат жируючих речовин на

другій стадії жирування (після дублення) менш ефективно. Характер змін показника жорсткості в залежності від витрат жируючих речовин зображений на мал.4.



Мал.4. Вплив витрат жируючих речовин перед другою фазою дублення  $/C_1/$  і після другої фази дублення  $/C_2/$  на показник жорсткості.

Криві 1, 2, 3, одержані при витратах жируючих речовин після другої фази дублення відповідно: 2, 4, 6%. Криві 1', 2', 3' одержані при витратах жирів перед другою фазою дублення відповідно 2, 5, 8%. Збільшення витрат жируючих речовин понад 6% гальмує процес дублення. Досліджено вплив обробки напівфабрикату акриловою кислотою і сополімерною емульсією МБМ-3 в кількості 1,5% (на сухий залишок) разом з емульсією жируючих речовин перед другою фазою дублення на результати дублення і властивості готової шкіри. Така обробка підвищує температуру зварювання на 3-4  $^{\circ}\text{C}$ , це, можливо, обумовлено утворенням в структурі дерми нових поперечних зв'язків з участю полімерів. Це підтверджується зменшенням уявної питомої ваги шкіри і зміною форми початкової ділянки кривої розтягування дерми.

В розділі 5 досліджено вплив обробки діоксидом титану в процесі емульсійного жирування при різних витратах на ступінь білизни неоздобленої шкіри і товщину покривної плівки на ній. Встановлено, що при дозуванні діоксиду титану 1-1,5% одержано шкіру з більш високим ступенем білизни, що дозволяє скоротити використання матеріалів для оздоблення і знизити товщину покривної плівки на шкірі.

Досліджено вплив обробки напівфабрикату після емульсійного жирування маскованими сполуками алюмінію (0,3% з розрахунку на оксид алюмінію). Така фіксуєча обробка підвищує формуючу дію дублячих речовин і наповнювачів на структуру дерми, сприяє додатковій більш міцній фіксації в структурі шкіри сполук кремнію і продуктів їх взаємодії, закріплює жируючі речовини в структурі шкіри, підвищує її гідрофобність; знижує уявну питому вагу і показник жорсткості, підвищує міцність шкіри і гідротермічну стійкість.

В розділі 6 викладені основні особливості технології виробництва шкіри комбінованого алюміній-кремнієвого дублення; приведені можливі схеми взаємодії полікремнієвої кислоти в структурі шкіри, схеми екранування поверхні дублячих частинок компонентами жирової емульсії, зв'язування сполук алюмінію з акриловими полімерами. Викладені можливі причини впливу застосованих реагентів в процесі дублення на його результати.

В розділі 7 дано порівняльний аналіз властивостей шкіри для верху взуття виробленої з шкур великої рогатої худоби на порівнянних партіях півшкір: дослідна - розроблений алюміній-кремнієвий спосіб дублення, контрольна 1 - безхромовий алюміній-синтанний спосіб дублення, розробленої в УкрНДІШП, контрольна 2 - традиційний хромовий спосіб дублення. При виробництві дослідної партії шкір ускладнень не виникало. В готовому вигляді шкіри дослідної партії без пухлинуватості, м'які, добре наповнені, без стяжки лицьової поверхні, по

Таблиця 4

Порівняльна оцінка різних способів дублення

Найменування показника	Дослідна партія	Контрольна партія	
		1	2
Маса однієї шт. сировини в парному вигляді, кг	20	20	20
Витрати сировини на 100 м <sup>2</sup> готової шкіри, кг:			
нормативний	685	685	685
фактичний	667	658	681
Економія сировини, %	2,7	3,9	0,5
Показники якості готових шкір:			
товщина, 10 <sup>-3</sup> м	1,65	1,64	1,60
Межа міцності при розтягуванні, 10МПа	2,35	2,42	2,38
Межа міцності при появі тріщин, 10мпа, %	2,20	2,17	2,21
Подовження при напрузі 10МПа, %	28,5	32,6	38,2
Жорсткість, Н	0,28	0,30	0,30
Масова доля, %, на абс. суху речовину:			
мінеральні речовини	17,6	3,67	5,58
оксид кремнію	12,85	-	-
оксид алюмінію	3,67	1,54	-
оксид хрому	-	-	4,52
речовини, які екстрагуються органічними розчинниками, %	12,8	9,7	8,9
Температура зварювання, °С	83	86	104
Показники покривної плівки:			
товщина, мг/см <sup>2</sup>	235	236	301
стійкість до багаторазового згинання, бали	4	4	4
стійкість до мокрої тертя, обороти	265	252	234
адгезія покривної плівки, н/м:			
до сухої шкіри	545	548	550
до мокрої шкіри	250	240	237

товарознавській оцінці аналогічні шкірам контрольних партій. Результати досліджень властивостей шкір відображені в табл.4. При визначенні фізико-механічних властивостей шкір алюмінієво-кремнієвого дублення після зберігання протягом одного і двох років не виявлено значних змін. Вироблені по розробленій технології шкіри по фізико-механічних властивостях задовольняють вимогам стандарту на шкіри для верху взуття.

## ВИСНОВКИ

1. На підставі аналізу інформації про властивості сполук алюмінію і кремнію як дублячих речовин визначено напрям можливого їх використання при комбінованому алюміній-кремнієвому дубленні без застосування інших мінеральних і органічних дублячих речовин. Проведеними дослідженнями теоретично і практично доказана можливість застосування сполук алюмінію у вигляді алюмо-калієвих галунів і сполук кремнію у вигляді розчинів (золей) кремнієвої кислоти при двофазному дубленні з використанням сполук алюмінію (перша фаза) і кремнієвої кислоти разом з сполуками алюмінію (друга фаза). Запропоновані способи регулювання шкіряно-технологічних властивостей дублячих речовин і визначені умови їх застосування для дублення при виробництві шкір.

2. Доказано, що при використанні сполук алюмінію на рівні 0,5-0,6% з розрахунку на оксид алюмінію і маскуючих реагентів (форміату натрію і фталевої кислоти) можливо одержати напівфабрикат з температурою зварювання 72-73 °С, який обробляється на механічних операціях (віджимання, двоїння, стругання) без ускладнень, а по капілярно-пористій структурі, пружно-пластичних властивостях наближається до хромованого напівфабрикату, стійкий при зберіганні. Застереженню від необоротних змін при можливому висушуванні напівфабрикату після першої фази дублення сприяє обробка в процесі дублення гідроксилвмісними реагентами.

3. Використання галунів в якості модифікуючого реагента при приготуванні розчинів (золей) кремнієвої кислоти з силікату натрію дозволяє знизити в'язкість розчинів, підвищити їх стійкість в часі та при підвищенні рН, щор дає можливості їх успішного використання.

4. Результати виконаних досліджень дозволили висловити міркування щодо можливого механізму взаємодії сполук алюмінію, кремнію і алюміній-кремнієвих з колагеном при досліджуваному способі дублення.

5. Встановлено, що витрати кремнієвої кислоти 4,0-6,5% з розрахунку на оксид кремнію і сполук алюмінію 1,5-1,8% з розрахунку на оксид алюмінію від маси струганого напівфабрикату дозволяють одержати шкіру, яка по структурі і фізико-механічних властивостях наближається до шкіри хромового способу дублення, з гідротермічною стійкістю 83 °С.

6. Дослідженнями взаємодії сполук кремнію з жируючими речовинами висловлено припущення про можливий механізм екранування останніми частинок полікремнієвої кислоти. Запропоновано використовувати жируючі емульсії стійкі до дії електролітів в кислому середовищі для обробки напівфабрикату перед другою фазою дублення у кількості, що наближається до кількості використаних сполук кремнію. Внаслідок цього істотно підвищується рівномірність розподілу дублячих речовин в структурі дерми, знижується жорсткість.

7. Показано, що обробка напівфабрикату перед другою фазою дублення сополімерною емульсією МБМ-3 або поліакриловою кислотою разом з емульсією жируючих речовин сприяє одержанню більш м'якої шкіри з більш низькою уявною питомою вагою, що обумовлено екрануючою дією полімера по відношенню до частинок модифікованої кремнієвої кислоти.

8. Встановлено доцільність обробки напівфабрикату маскованими сполуками алюмінію після другої стадії жирування.

9. Розроблено технологію виробництва шкір для верху взуття з шкур великої рогатої худоби з використанням способу комбінованого двофазного алюміній-

кременієвого дублення, яка пройшла промислове випробування на шкіряному підприємстві "Чинбар".

### СПИСОК

опублікованих робіт по матеріалах дисертації

1. Спосіб виробництва шкіри (Олійник М.М., Журавський В.А., Ярема З.П. та ін.). АС СРСР N 1714930, 28.02.90 р.
2. Спосіб вичинки хутрових овчин (Олійник М.М., Ярема З.П., Журавський В.А., Данілкович А.Г.). Заявка, рішення про видачу патенту РФ №5031955, 03.12.1995 р.
3. Спосіб виробництва шкіри (Ярема З.П., Олійник М.М., Журавський В.А.). Заявка на патент України №96020716 від 26.02.96 р.
4. Ярема З.П., Олійник М.М. Огляд безхромових методів дублення у виробництві шкір для верху взуття та підкладки. - Легка промисловість, 1990, №3, с.35.

Підп. до друку 25.II.96р. Формат 60x84 I/I6. Папір  
друк. №1. Друк офсетний. Умовн. др. арк. I, 39. Умовн. фарбо-відб. I, 50.  
Облік.-вид. арк. I, 09. Тираж I20. Зам. I098. Безплатно.

Дільниця оперативної поліграфії при Державній академії  
легкої промисловості України.  
2520II, Київ-II, вул. Немировича-Данченко, 2.

436020

АВ 36.131

Безплатно

Зам. 1089