

О.Р. МОКРОУСОВА

Київський національний торговельно-економічний університет

Р. В. КАЧАН

Київський національний університет технологій та дизайну

РОЛЬ РІЗНОФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ У ФОРМУВАННІ ЯКІСНИХ ПОКАЗНИКІВ ГОТОВИХ ШКІР

В роботі визначено вплив різнофункціональних додублювально-наповнювальних матеріалів на якість готових шкір та оптимізовано витрати матеріалів при комплексному додублюванні-наповнюванні шкіряного напівфабрикату. Показано роль акрилових та мінеральних наповнювачів, синтанів та рослинних дубителів у формуванні широкого комплексу фізико-хімічних, деформаційних та гігієнічних властивостей. Доведено, що використання модифікованих дисперсій монтморилоніту для наповнювання шкіряного напівфабрикату при суміщенні обробки з додублюванням-наповнюванням різнофункціональними матеріалами сприяє покращенню показників формування структури дерми, фізико-механічних, гігієнічних властивостей та дозволяє скоригувати загальну витрату додублювачів та наповнювачів за рахунок зменшення витрат синтанів та рослинних дубителів, а також забезпечує отримання якісних показників готових шкір відповідно до вимог стандарту.

Ключові слова: виробництво шкір, матеріали, формування, структура дерми, властивості, додублювання, наповнювання, процес, якість, показник.

O.R. MOKROUSOVA

Kyiv National University of Trade and Economics

R. V. KACHAN

Kyiv National University of Technologies and Design

INFLUENCE OF MULTIFUNCTIONAL MATERIALS IN FORMATION OF QUALITATIVE LEATHER

Abstract – the influence of multifunctional materials for retanning-filling processes on leather quality indices has been studied. The optimum expense multifunctional materials has been established.

The role of acrylic and mineral filling, synthetic and vegetable tannins in formation of physic-chemical deformation and hygienic properties was shown. The filling of a semi-finished item by the modified montmorillonite has been suggested. To improve diffusion and uniformity of filler distribution in derma structure, the modification with sodium polyphosphate has been carried out. It has been shown that filling with natural minerals allows to improve the formation of derma volume, to increase leather softness, elasticity, resiliency, suppleness and resistance to mechanical actions. The use of modified dispersion of montmorillonite for filling semi-finished item with multifunctional materials allows to optimize the whole amounts of retaining and filling materials. Effective use of modified dispersion montmorillonite allows to decrease the amounts of syntans and vegetable tannin and as well allows to obtain the quality properties of leather.

The used of modified montmorillonite for retanning-filling processes increase efficiency of use of retanning materials and quality of ready production.

Keywords: leather manufacturing, materials, formation, derma structure, properties, retanning, filling, process, quality, index.

Вступ

Сучасні технології виробництва шкір для верху взуття передбачають суміщене виконання наповнювання та додублювання з застосуванням широкого спектру різнофункціональних матеріалів. Така особливість обумовлена необхідністю якісного формування структури дерми з подальшим створенням комплексу необхідних властивостей готових шкір, що включає фізико-механічні, деформаційні, споживчі, гігієнічні показники тощо.

Аналіз доступних літературних джерел [1–5] виявив, що для досягнення позитивного результату доцільним є комплексне додублювання-наповнювання розчинами або дисперсіями полімерів, синтетичними й рослинними дубителями, аміно- та дициандіамідними смолами, неорганічними та органічними наповнювачами, тощо. В даному випадку загальна витрата додублювально-наповнювальних матеріалів складає 18–20% від маси шкіряного напівфабрикату в перерахунку на технічний продукт [4, 6], що дозволяє додатково формувати структуру дерми; вирівнювати її неоднорідності в топографічних ділянках; ущільнювати лицьовий шар та підвищувати його зв'язок з сітчастим; готувати напівфабрикат до різних видів сушіння, а лицьову поверхню до шліфування шляхом потовщення, ущільнення; покращувати всмоктувальну здатність поверхні лицьових та шліфованих шкір при покривному фарбуванні зі збереженням повноти, еластичності та грифу оздобленої поверхні. Однак на рівні забезпечення необхідних якісних показників готових шкір ускладнюється цілеспрямоване формування структури дерми, для деяких технологічних матеріалів спостерігається низький рівень дифузії та розподілення, що обумовлює недостатнє відпрацювання робочих рідин та погіршення екологічної ситуації на виробництві. В зв'язку з цим виникла необхідність проаналізувати вплив різнофункціональних матеріалів на формування структури шкіри і відповідних якісних показників, а також оптимізувати витрати технологічних матеріалів за рахунок введення мінерального наповнювача на основі монтморилоніту.

Об'єкти та методи досліджень

Мета роботи полягала у визначенні впливу різнофункціональних додублювально-наповнювальних матеріалів на якість готових шкір та встановленні оптимальних витрат матеріалів при комплексному додублюванні-наповнюванні шкіряного напівфабрикату з використанням модифікованого монтморилоніту.

Для подублювання-наповнювання з урахуванням мінерального наповнювання було скомплектовано 10 груп зразків хромового напівфабрикату бичини легкої за методом асиметричної бахроми.

Обробку хромового напівфабрикату проводили за методикою фарбувально-жирувальних процесів виробництва шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби АТ «Чинбар» (м. Київ) [6]. Всі рідинні процеси, включаючи промивання, подублювання хромовими сполуками, промивання, нейтралізацію, промивання виконувались однаково для всіх груп зразків.

Комплексне подублювання-наповнювання включало обробку акриловими полімерами Tergotan РМВ («Clariant», Польща), синтаними Tergotan RS та Sandotan VX («Clariant», Польща), рослинними дубителями квебрахо та дисперсією монтморилоніту, яку модифіковано поліфосфатом натрію у кількості 10 % від маси сухого мінералу (МДМ) [7]. Детальна інформація щодо варіантів обробки, використаних матеріалів та їх витрат представлена в табл. 1. Варіанти обробок № 1–9 вважали дослідними. Наповнювання контрольного варіанту № 10К виконували мінеральним наповнювачем Tanicog AFP («Clariant», Польща) [6].

Після проведення процесу подублювання-наповнювання дослідних партій виконували фіксуючу обробку напівфабрикату алюмокалієвими галунами та форміатом натрію. Для цього у відпрацьовану рідину вводили 1,5 % алюмокалієвих галунів і 0,3 % форміату натрію від маси струганого напівфабрикату. Для емульсійного жирування використана жирувальна емульсія, що отримана шляхом емульгування жирувального матеріалу Provol BA («Zschimmer & Schwarz GMBH & Co», Німеччина) 8,0 % від маси струганого напівфабрикату [6].

Таблиця 1

Витрати матеріалів для подублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату

Матеріали	Варіанти обробок									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 К
Акриловий наповнювач	6,0	8,0	6,0	2,0	-	-	3,0	6,0	-	6,0
Синтани	-	6,0	-	10,0	-	10,0	10,0	6,0	8,0	12,0
Таніди	7,0	-	-	-	7,0	-	7,0	4,0	3,5	6,0
МДМ	-	-	3,0	5,0	4,0	5,0	4,0	3,0	5,0	3,5*

* – мінеральний наповнювач Tanicog AFP

Після обробок дослідних партій в рамках оптимізації складу матеріалів для наповнювання хромового напівфабрикату, зразки висушували у вільному стані, зволожували до вологості 26 %, тричі обробляли на розтягуювально-пом'якшувальній машині, досушували у вільному стані. Далі після кондиціонування та потрібних вимірювань виконували дослідження показників формування структури, фізико-механічних, хімічних та гігієнічних властивостей готових шкір. Варіанти обробок, що включали різні витрати подублювально-наповнювальних матеріалів, та показники властивостей отриманих шкір представлено в табл. 2.

Результати та їх обговорення

Аналіз отриманих даних (табл. 2) свідчить про вагомий внесок кожного матеріалу складу для подублювання-наповнювання, що проявляється в окремих показниках готових шкір. Так при аналізі формування структури дерми чітко прослідковується тенденція щодо зростання виходу шкір за площею та товщиною, підвищенні об'ємного виходу в разі застосування танідів та мінерального наповнювача МДМ (варіанти 5, 7, 8), особливо при витратах останнього на рівні 3,0–4,0 % від маси напівфабрикату. Максимальні значення виходу площі шкір та товщини характерні для варіанту 8, обробка зразків якого включала застосування всього комплексу подублювально-наповнювальних матеріалів. При цьому їх витрати були знижені порівняно з контрольним варіантом обробки за традиційною технологічною схемою, що аргументує можливість отримання економічної ефективності.

Виключення зі складу акрилового наповнювача або зменшення його витрат (варіанти 5, 6, 7) в присутності МДМ обумовлює зростання виходу площі шкір та об'ємного виходу. За варіантом 2, що передбачає підвищення витрат акрилового наповнювача без застосування мінеральної складової, отримано шкіру з найбільш низьким показником виходу площі та об'ємного виходу. Варіанти 3 та 4, обробка зразків яких передбачала суміщене наповнювання напівфабрикату акриловими та мінеральними сполуками виявили кращу ефективність формування структури шкіри. Використання у складі комплексної обробки монтморилоніту суттєво змінює механізм наповнювання акриловими полімерами. Адсорбційні центри частинок дисперсії монтморилоніту з високою сорбційною поверхнею попереджають передчасне агрегування первинних частинок акрилової дисперсії і, тим самим, сприяють дифузії і рівномірному розподілу наповнювачів в структурі дерми. Разом з тим, проникнення наночастинок в міжмікрофібрилярні проміжки зменшує здатність колагенової структури до склеювання при висушуванні напівфабрикату. Це обумовлює підвищення м'якості та пластичності готових шкір і збільшення їх виходу за площею. Такий механізм наповнювання пояснює підвищення гігієнічних та фізико-механічних властивостей готових шкір (табл. 2).

Показник	Варіанти обробок										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 К	
<i>Показники формування структури шкіри</i>											
Вихід шкір, % від напівфабрикату:											
по площі	93,6	91,5	92,4	93,5	97,4	94,0	95,5	98,1	98,6	94,7	
по товщині	109,7	107,4	105,8	106,8	106,4	102,8	106,4	111,2	105,7	104,9	
Об'ємний вихід, см ³ /100 г ГР	250,3	243,1	245,1	244,6	275,2	241,7	246,3	286,1	276,4	246,7	
Уявна питома вага, г/см ³	0,647	0,649	0,643	0,644	0,610	0,641	0,620	0,602	0,612	0,645	
<i>Показники фізико-механічних випробувань</i>											
Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	1,63	1,59	1,72	1,83	1,71	1,77	1,74	1,91	1,82	1,80	
Видовження, % :											
при напруженні 9,8МПа	29,1	32,6	32,5	33,3	28,9	27,4	27,9	27,5	27,0	30,5	
при розриванні	46,0	46,7	49,0	48,6	46,2	48,5	45,8	43,5	44,1	45,4	
<i>Гігієнічні властивості</i>											
Повітропроникність, см ³ /(см ² ·год)	775	645	782	843	973	947	986	1008	974	754	
Паропроникність, мг/см ² за годину	183	1,74	2,11	2,34	2,82	2,45	2,34	2,39	2,44	2,28	
Вологовіддача, %	9,7	8,9	9,2	10,0	10,9	10,6	10,2	10,4	9,9	14,4	
<i>Хімічний склад</i>											
Вміст води, %	15,9	15,5	15,3	14,6	14,9	14,5	14,9	15,0	14,9	14,4	
Вміст оксиду хрому, %*	4,1	4,1	4,0	4,5	4,1	4,0	4,2	4,2	4,0	4,1	
Голинна речовина, %*	72,8	75,5	73,8	74,3	69,0	75,0	70,5	68,9	68,9	73,5	
Речовини, що екстрагуються органічними розчинниками, %*	6,6	6,8	6,7	6,8	7,2	6,9	7,0	6,8	7,2	6,9	

* – в перерахунку на сухий білок

Позитивна роль синтанів (варіанти 4, 6, 7, 8), в більшій мірі проявляється в показниках фізико-механічних властивостей, а саме, показник межі міцності при розтягуванні дещо вищий для зразків, що оброблені синтанами. Введення мінерального наповнювача в склад додублювально-наповнювальних матеріалів суттєво покращує гігієнічні властивості готових шкір, їх повітропроникність, паропроникність та вологовіддачу. В основі таких змін лежать особливості впливу модифікованих дисперсій монтморилоніту на формування структури дерми та взаємодія на різнорозмірних рівнях її організації. Полідисперсний характер та анізотрична форма частинок мінералу в дисперсіях дозволяє екранувати поверхню структурних елементів, знижує здатність до склеювання при сушінні та підвищує їх рухливість під час розминання та витягування, що особливо важливо у виробництві еластичних шкір. Такий ефект частково змінює вплив акрилових наповнювачів, які в значній мірі усувають структурну неоднорідність напівфабрикату по його топографії, але зменшують м'якість та еластичність шкіри.

Традиційне додублювання-наповнювання (варіант 10К) порівняно з дослідною обробкою шкірного напівфабрикату призводить до часткового зменшення пористості та повітропроникності готових шкір. Це можна пояснити «перевантаженням» колагенової структури шкір додублювальними та наповнювальними матеріалами традиційної обробки, використання яких у значній кількості необхідно для досягнення хороших експлуатаційних показників шкір.

Присутність МДМ під час обробки шкіряного напівфабрикату за рахунок упорядкування структури дерми дозволяє якісно формувати структуру шкіри та коригувати її функціональні властивості, надаючи готовим шкірам підвищених фізико-механічних та гігієнічних властивостей, показників формування об'єму дерми тощо. Показники хімічного аналізу не суттєво відрізняються від витрат хімічних матеріалів.

За аналізом виконаних досліджень щодо оптимізації складу додублювально-наповнювальних матеріалів для обробки шкіряного напівфабрикату найкращим є 8 варіант обробки, що включає використання акрилового наповнювача на рівні 6,0 %, синтетичного та рослинного дубителя – 6,0 % та 4,0 % відповідно, а витрати мінерального наповнювача співпадають з результатами попередніх досліджень і становлять 3,0 %. Всі витрати встановлені від маси хромового напівфабрикату.

Отримані оптимальні витрати матеріалів покладено в основу технології додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту (табл. 3), яка передбачає їх введення на стадії обробки рослинними, синтетичними та акриловими сполуками.

Параметри процесів комплексного додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату

Процес	Матеріал		Температура, °С	Тривалість обробки, хв	рН	Примітка
	Вид	Витрата, %				
Промивка	Вода	150	30	15		Злив
Додублювання-наповнювання	Вода	100	30		4,3	Розведення 1 : 4 Розведення 1 : 4, дозується з МДМ
	Tergotan PMB	3,0		20		
	Tergotan PMB	3,0				
	МДМ*	1,5		30		
	Provol BA	2,0		10		
	Квебрахо	2,0		10		
	Tergotan RX	4,0				
	Sandotan VX	2,0				
	Квебрахо	2,0		40		
МДМ*	1,5	40				
Фіксуюча обробка	Алюмокалієвий галун	1,5	30	40	4,3	Відпрацьована рідина Злив
	Форміат натрію	0,5				
Промивка	Вода	150	40	15		Злив

*- дозується в перерахунку на сухий мінерал

В цілому, оптимізовані витрати матеріалів під час комплексного додублювання-наповнювання з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту забезпечують якісне формування структури дерми та отримання шкір, що відрізняються наповненістю, м'якістю, еластичністю, хорошим грифом та високими гігієнічними та експлуатаційними властивостями відповідно до вимог стандарту [8]. При цьому спостерігається зменшення витрат додублювально-наповнювальних матеріалів рослинного та синтетичного походження та підвищення ефективності використання білкової сировини під час виробництва шкіри.

Висновки

В результаті проведених досліджень проаналізовано вплив різнофункціональних матеріалів під час комплексного додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату. Показано роль акрилових та мінеральних наповнювачів, синтанів та рослинних дубителів у формуванні широкого комплексу фізико-хімічних, деформаційних та гігієнічних властивостей. Доведено, що використання модифікованих дисперсій монтморилоніту для наповнювання шкіряного напівфабрикату при суміщенні обробки з додублюванням-наповнюванням різнофункціональними матеріалами сприяє покращенню показників формування структури дерми, фізико-механічних, гігієнічних властивостей та дозволяє скоригувати загальну витрату додублювачів та наповнювачів за рахунок зменшення витрат синтанів та рослинних дубителів на 33–50 %. Оптимальними визначені витрати матеріалів від маси шкіряного напівфабрикату для комплексного додублювання-наповнювання на рівні 6,0 % для акрилового наповнювача, синтетичного та рослинного дубителя – 6,0 % та 4,0 % відповідно, а для мінерального наповнювача на основі монтморилоніту витрати становлять – 3,0 %. Для шкір, отриманих за оптимальним складом, спостерігається зростання виходу шкір за площею на 3,4 % та товщиною на 6,3 % порівняно з традиційною технологією обробки, підвищуються показники повітропроникності, паропроникності та межі міцності при розтягуванні. Встановлено, що в основі таких змін лежать особливості впливу модифікованих дисперсій монтморилоніту на формування структури дерми та взаємодія на різнорозмірних рівнях її організації. Полідисперсний характер та анізотрична форма частинок мінералу в дисперсіях дозволяє екранувати поверхню структурних елементів, знижує здатність до склеювання при сушінні та підвищує їх рухливість під час розминання та витягування, що особливо важливо у виробництві еластичних шкір.

Література

1. Traebel H. Retannage and retanning materials / H. Traebel, K.H. Rogge // JALCA. – 1988. – Vol. 83. – P. 193–205.
2. Страхов И.П. Дубление и наполнение кож / И.П. Страхов, Л.Б. Санкин, Д.А. Куциди. – М. : Легкая индустрия, 1967. – 224 с.
3. France Knafllic. Latest aspects of retanning full grain leather / Knafllic France // JALCA. – 1981. – № 9. – Vol. 76. – P. 320–331.
4. Андреева О.А. Визначення необхідності розробки ресурсозберігаючих технологій рідинного оздоблення / О.А. Андреева // Легка промисловість. – 2005. – № 1. – С. 49–50.
5. Mokrousova O.R. Formation of collagen structure of derma by mineral dispersions / O.R. Mokrousova, A.G. Danilkovich // Scientific proceedings of Riga Technical University. Material science and applied chemistry. – 2006. – Series 1 / Part 14. – P. 83–91.

6. Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкір великої рогатої худоби та кінських – ТМ-7.5 – 4. – К. : ЗАТ «Чинбар». – 2003. – 11 с.

7. Мокроусова О. Р. Мінеральні наповнювачі для шкір. Реологічні властивості та дисперсність їх водних суспензій / О.Р. Мокроусова, В.Н. Морару // Вісник КНУТД. – 2010. – № 4. – С. 256–264.

8. Шкіра для верху взуття. Технічні умови : ДСТУ 2796-94. – К. : Держстандарт України, 1994. – 13 с.

References

1. Traeubel H. Retannage and retanning materials / H. Traeubel, K.H. Rogge // JALCA. – 1988. – Vol.83. – P. 193–205.
2. Strahov I. P. Dublenie i napolnenie kozh / I. P. Strahov, L. B. Sankin, D. A. Cutsidi. – M. : Liegkaya industriya, 1967. – 224 c. [in Russian].
3. France Knafllic. Latest aspects of retanning full grain leather / Knafllic France // JALCA. – 1981. – №9. – Vol. 76. – P. 320–331.
4. Andreeva O. A. Vyznachennia neobhidnosti rozrobky resursozberigayuchih tehnologii ridynnogo ozdoblennya / O. A. Andreeva // Legka promislovist. – 2005. – №1. – С. 49–50. [in Ukrainian].
5. Mokrousova O. R. Formation of collagen structure of derma by mineral dispersions / O. R. Mokrousova, A. G Danilkovich // Scientific proceedings of Riga Technical University. Material science and applied chemistry. – 2006. – Series 1/ Part 14. – P. 83–91.
6. Tehnologichna metodika vyrobnytctva shkir riznomanitnogo asortimentu dlya verhu vzuttya i pidkladki vzuttya, galantereynyh vyrobiv iz shkir velykoi rogatoi hudoby ta kinskyh. – ТМ-7.5 – 4. – К. : ЗАТ «Тчинбар». – 2003. – 11 с. [in Ukrainian].
7. Mokrousova O. R. Mineralni napovniuvachi dlya shkir. Reologichni vlastyvoli ta dispersnist iih vodnyh suspenszij / O. R. Mokrousova, V.N. Moraru // Visnyk KNUVD. – 2010. – № 4, P. 256–264. [in Ukrainian].
8. Shkira dlya verhu vzuttya. Tehnichni umovy : – DCTU 2796-94. – К. : Derzhstandart Ukraine. – 1994. – 13 c. [in Ukrainian].

Рецензія/Peer review : 21.3.2013 р.

Надрукована/Printed :21.4.2013 р.

Рецензент: д.т.н., проф. кафедри технології шкіри та хутра КНУТД Данилкович А.Г.