

УДК 675.026

ПІДВИЩЕННЯ ВОДОСТІЙКОСТІ ШКІРИ ХРОМОВОГО ДУБЛЕННЯ АЛКЕН- МАЛЕЇНОВОЮ КОМПОЗИЦІЄЮ

А. Г. Данилкович

Доктор технічних наук, професор
Кафедра технології шкіри та хутра
Київський національний університет
технологій та дизайну
вул. Немировича-Данченка, 2, м. Київ, Україна, 01011
E-mail: ag101@ukr.net

Н. В. Омельченко

Кандидат технічних наук, доцент*
E-mail: natomen@gmail.com

Н. В. Лисенко

Асистент*
E-mail: lysenko_nv@list.ru

*Кафедра експертизи та митної справи
Вищий навчальний заклад Укоопспілки «Полтавський
університет економіки і торгівлі»
вул. Ковалюка, 3, м. Полтава, Україна, 36014

У роботі представлено один із способів надання гідрофобних властивостей шкірам хромового дублення шляхом їх гідрофобізації на стадії додублювання-фарбування-жирювання шкіряного напівфабрикату з використанням алкен-малеїнової композиції та фіксації алюмокалієвими галунами у дві стадії. До складу жирувально-гідрофобізуючої композиції входять алкен-малеїновий полімер, мурашина кислота та риб'ячий жир чи соняшникова олія

Ключові слова: шкіра хромового дублення, водостійкість, жирувальна композиція, алкен-малеїновий полімер, обробка, гідрофобізація

В работе представлен один из способов придания гидрофобных свойств кожаным хромового дубления путем их гидрофобизации на стадии додублювания-покраски-жирования кожевенного полуфабриката с использованием алкен-малеиновой композиции и фиксации алюмокалиевыми галунами в две стадии. В состав жирувально-гидрофобизирующей композиции входят алкен-малеиновый полимер, муравьиная кислота и рыбий жир или подсолнечное масло

Ключевые слова: кожа хромового дубления, водостойкость, жирувальная композиция, алкен-малеиновый полимер, обработка, гидрофобизация

1. Вступ

В процесі експлуатації шкіряних виробів надзвичайно важливе значення має їх стійкість до тривалої періодичної дії води. При цьому важливою вимогою до шкіряних матеріалів для виробів повсякденного ношення та спеціального призначення є забезпечення стабільності водостійкості гідрофобних й, відповідно, теплофізичних властивостей протягом тривалого часу. Для вирішення проблеми підвищення експлуатаційних властивостей гідрофобних шкіряних матеріалів та виробів використовується широкий асортимент хімічних матеріалів [1] та способів їх застосування у технологіях виготовлення шкір різного призначення. Гідрофобізуючі матеріали включають похідні жирних кислот і спиртів різного хімічного складу та азотовмісних сполук, солі перехідних металів та їх композиції з вуглеводневими сполуками, модифіковані комплексні сполуки хрому і жирних кислот, полімеризовані жирні кислоти та їх солі, силікати, полісілоксани, ізоціанати, фторкарбонів солі та інші сполуки [2]. Слід відзначити, що гідрофобізація натуральної шкіри шляхом обробки її поверхні кремній- і фторорганічними полімерами, похідними жирних кислот та іншими гідрофобними реагентами супроводжується суттєвим погіршенням її санітарно-гігієнічних властивостей.

Найбільший гідрофобний ефект спостерігається у випадку дифузії реагенту в об'єм тонкої фібрилярної структури шкіряного напівфабрикату з наступною активною взаємодією гідрофобізаторів з функціональними групами біополімеру під час фарбувально-жирювальних процесів. Незважаючи на значну кількість відомих гідрофобних реагентів, у зв'язку із складною ієрархічною структурою колагену дерми і численними колоїдно-хімічними процесами, що відбуваються при переробці шкіряної сировини, розробка нових способів їх використання при отриманні гідрофобних шкіряних матеріалів вітчизняного виробництва залишається актуальним.

2. Літературний огляд та постановка проблеми

Гідрофобізація шкіряного напівфабрикату може виконуватись на різних стадіях його рідинної обробки з урахуванням складу хімічного агента, технологічного процесу, його взаємодії з колагеном дерми та іншими компонентами робочого розчину. В цьому відношенні досить ефективним є використання поліорганосилаксанів з поліакрилатами або амідами вищих жирних кислот при обробці напівфабрикату безхромового дублення [3] з наступною фіксацією солями алюмінію

чи цирконію та врахуванням умов сушки. Відомий спосіб гідрофобізації шкіряного напівфабрикату, що передбачає його додублювання сполуками хрому з наступними нейтралізацією, промивкою і двократним додублюванням органічними дубителями, яке виконують полімерами і сумішшю дубителів синтетичних з рослинними. При цьому нейтралізацію, двократне додублювання і фарбування здійснюють при витраті води 50–70 % маси напівфабрикату [4]. Гідрофобізуюче жирування виконують в присутності 20 % розчину продуктів взаємодії аміноспирту з жирними кислотами рослинних масел фракції C₁₂₋₂₂ і борної кислоти при їх мольному співвідношенні 2:1:1 у мінеральному маслі. Кінцевою стадією обробки є повторне додублювання сполуками хрому. Відомо також застосування у цьому процесі [5] алкілалкоксисиланів загальної формули R₁R₂Si(OR₃)(OR₄), де R₁ – аліфатичний вуглеводневий залишок з C₆₋₂₀, R₂, R₃ і R₄ аліфатичні вуглеводневі залишки різної молекулярної маси з C до 10.

Застосовують також гідрофобізацію шкіри амідними похідними жирних кислот [6], які можуть координуватись у сполуках солей хрому і утворювати комплекси з функціональними групами колагену. У роботі [7] розглянуто вплив гідрофобізатору Synthol EW-321 фірми Smit & Zoom і технологічні прийоми на гідрофобізацію шкір різної товщини, особливо потовщеної, без додаткової нейтралізації. Не дивлячись на те, що жир фіксується мурашиною кислотою у поверхневих шарах, основна його гідрофобізуюча дія досягається під впливом солей перехідних металів, які є чутливими до зміни рН.

Для гідрофобізації шкіряного напівфабрикату також використовують фторвмісну сполуку – тридеканфтор-N-[3-(триетоксисиліл)пропіл]-гептанамід, що має структурну формулу CF₃(CF₂)₅-C(O)-HF-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃ [8]. При цьому як розчинник застосовується етиловий спирт, який видаляється при термообробці. Використання фторсилану і фторсилоксану [9], які надають стійкий гідрофобний ефект шкірній тканині, підвищують її міцність та знижують гігроскопічність волосяного покриву. Гідрофобний, дубильний і плівкоутворювальний ефекти спостерігаються при обробці шкірної тканини напівфабрикату поліетилгідроксилосаноакрилатними полімерами [10] завдяки наявності активних силоксанових, карбонільних, карбоксильних, гідроксильних та інших функціональних груп, які вступають у взаємодію з аміногрупами колагену дерми. Гідрофобізація шкіряного напівфабрикату емульсією продуктів взаємодії органополісилоксанів з HSi-групами і полігідроксиалкенолівих ефірів чи моноалілового ефіру гліцерину в присутності каталізатора платини або родія з наступним блокуванням НО-груп ангідридами органічних кислот [11] дає можливість знизити водопоглинання шкіри протягом 6 і 24 год. відповідно з 103 і 190 % до 72–80 і 121–130 %.

На існуючих підприємствах шкіряної і хутрової промисловості для виробництва гідрофобних матеріалів і виробів використовуються імпортовані реагенти та композиції на їх основі, переважно невідомого хімічного складу, що створює об'єктивні труднощі для ефективного застосування гідрофобізаторів з урахуванням особливостей діючих технологій виробництва поліфункціональних шкіряних матеріалів.

3. Мета і задачі дослідження

Метою дослідження є розробка способу емульсійного жирування-гідрофобізації [12], що забезпечує суттєве підвищення водовідштовхувальних властивостей шкір хромового дублення та покращення їх фізико-механічних показників.

Завданнями дослідження є:

- визначення і дослідження інгредієнтного складу композиції на основі алкен-малеїнового полімеру та параметрів обробки шкіряного напівфабрикату;
- встановлення впливу режиму обробки шкіряного напівфабрикату композицією алкен-малеїнового полімеру з рибачим жиром чи соняшниковою олією на хімічний склад і фізико-хімічні властивості гідрофобізованого матеріалу;
- розробка оптимального складу гідрофобізуючої композиції на основі алкен-малеїнового полімеру та режимів процесу емульсійного жирування-гідрофобізації для підвищення водостійкості шкір хромового дублення.

4. Методологія дослідження впливу гідрофобної обробки на підвищення водостійкості шкіри хромового дублення

Для дослідження використано напівфабрикат хромового дублення, отриманий з сировини великої рогатої худоби – ялівки середньої масою 22 кг у парному стані за методикою [13]. Обробка сировини включала відмочування, зневолошування, зоління, міздріння, знезолування-м'якшення, пікелювання, дублення та стругання на товщину 2,0 мм. Гідрофобізацію напівфабрикату виконували після його нейтралізації форміатом і бікарбонатом натрію, промивки, фарбування, додублювання сумішшю органічно-мінеральних дубителів з витратою води 60 % маси напівфабрикату. Всі технологічні процеси виконувались у рухомому апараті – барабані. Для гідрофобізації використано композицію, склад якої наведено у табл. 1 (варіанти 1–4) при витраті 7 % маси напівфабрикату. Контрольними варіантами були 5 і 6.

Після повного профарбовування напівфабрикату здійснювалося додублювання органічними дубителями при 30–35 °С протягом 45 хв. температура технологічного розчину підвищувалась гарячою водою до 60–65 °С, а його об'єм доводився до 140 % маси напівфабрикату.

Після 60 хв. обертання барабана у нього додають мурашину кислоту 85 % концентрації, розбавлену водою 1:10 у кількості 1,7–2 % маси напівфабрикату і обертання барабана продовжують ще 30–40 хв. до величини рН відпрацьованого розчину 3,5–3,8 до повного поглинання емульсії АМК. При цьому поверхня напівфабрикату не має бути замасленою. Фіксууючу обробку алюмінієво-калієвими галунами виконують на новому розчині при температурі 35 °С, витраті води 100 %, алюмо-калієвого галуна 3–4 % і форміату натрію 0,3–0,4 % маси напівфабрикату. Барабан обертали протягом 30 хв. до величини рН відпрацьованого розчину 3,9–4,1, який зливали і напівфабрикат промивали водою температури 23–25 °С з витратою 150 % протягом 10–15 хв. Наступ-

ні сушильно-зволожувальні обробки напівфабрикату виконували за технологією [13]. Аналіз хімічного складу і фізико-механічних властивостей проводили за методиками викладеними у [14]. Водопромокання у динамічних умовах досліджували з використанням приладу ПВД-2 при швидкості деформування зразків 70 хв⁻¹. Визначення фізико-механічних характеристик зразків проводили при швидкості їх деформації 90 мм/хв. Жорсткість на ПЖУ-12М визначали на зразках довжиною 160 мм.

5. Результати досліджень показників споживних властивостей шкіри гідрофобізованої алкен-малеїновою композицією

Процес жирування-гідрофобізації шкіряного напівфабрикату проводили за чотирма варіантами, які відрізнялись за вмістом і складом алкен-малеїнової композиції (АМК) у відпрацьованому розчині. Для визначення ефективності дії синтезованої композиції проводили порівняння гідрофобізованих шкіряних матеріалів розробленою композицією з шкіряним матеріалом жируваним-гідрофобізованим за способом [15], що передбачає використання складу, мас. %: риб'ячий жир – 18,5, олеїнова кислота – 5, парафін – 1,5, бентоніт – 1,4, алюмо-калієвий галун – 4, вода – решта (варіант 5) і жируваних емульсією композиції, мас. %: сульфатований риб'ячий жир – 40, риб'ячий жир – 10, синтетичний жир (ГОСТ 11010-84) – 50 (варіант 6).

Таблиця 1

Варіанти обробки шкіряного напівфабрикату

Жирувальний компонент	Варіант					
	1	2	3	4	5	6
Алкен-малеїновий полімер	67,0	65,0	63,0	65,0	—	—
Риб'ячий жир	33,0	35,0	37,0	—	63,0	10,0
Сульфатований риб'ячий жир	—	—	—	—	—	40,0
Соняшникова олія	—	—	—	35,0	—	—
Синтетичний жир	—	—	—	—	—	50
Олеїнова кислота	—	—	—	—	17,0	—
Парафін	—	—	—	—	5,0	—
Алюмо-калієвий галун	3	3,5	4	3,5	13,6	—
Бентоніт	—	—	—	—	1,4	—

Примітка. У варіантах 1–4 композиції алюмінієво-калієвий галун наведений у відсотках маси струганого напівфабрикату і не є складовою композиції для жирування-гідрофобізації

Використання АМК порівняно з традиційним жируванням (варіант 6) свідчить про збільшення у напівфабрикату кількості зв'язаних жирних речовин у 1,7–2,0 рази (табл. 2) і відповідне зменшення речовин, екстрагованих органічними розчинниками. При

цьому відбувається деяке зменшення вмісту вологи, що обумовлено активною взаємодією атомів кисню з складовими структури дерми з орієнтацією алкільних радикалів у міжструктурні простори.

Отриманий напівфабрикат характеризується підвищеною деформаційною здатністю (табл. 3) і меншою жорсткістю на 18–20 % порівняно з матеріалами, отриманими за контрольним варіантом 6, а водопромокальність у динамічних умовах більша у 45–48 разів. Гідрофобізаційний ефект проявляється у вищому диспергуванні під впливом АМК на поділ структурних елементів дерми завдяки ефективній дифузії її емульсії і відповідному пластифікаційному впливу на структуру шкіряного матеріалу. Це виявляється у суттєвому збільшенні деформації зразків шкіри при напруженні 9,81 МПа.

Отже, використання алкен-малеїнової композиції у технології виготовлення шкіряних матеріалів дає можливість одержувати їх з високим гідрофобним ефектом та комплексом необхідних фізико-хімічних властивостей.

Спосіб надання гідрофобних властивостей шкіряним матеріалам за допомогою композиції, до складу якої входить алкен-малеїновий полімер, захищений патентом України на корисну модель № 70418 на «Спосіб емульсійного жирування-гідрофобізації шкіри».

Таблиця 2

Хімічний склад шкіряного напівфабрикату

Показник	Варіант					
	1	2	3	4	5	6
Масова частка вологи, %	12,15	10,91	11,32	11,27	11,86	12,91
Масова частка оксиду хрому, %	4,05	4,17	4,09	4,25	3,95	4,24
Масова частка золи, %	6,92	6,63	6,41	6,59	6,97	5,89
Масова частка речовин, екстрагованих органічними розчинниками, %	8,83	9,32	10,97	9,19	11,86	11,58
Масова частка речовин, що не екстрагуються органічними розчинниками, %	4,27	4,36	4,93	4,42	3,74	2,51

Примітка. Результати аналізу наведені у розрахунку на абсолютно суху речовину

Публічне акціонерне товариство «Чинбар» (м. Київ, Україна) на умовах договору на використання корисної моделі за патентом № 70418, одержало ліцензію на використання цієї корисної моделі з метою виготовлення, застосування, продажу, пропозиції до продажу та іншого введення в господарський оборот продукту, виготовленого на основі вказаної корисної моделі за патентом.

Таблица 3

Фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату

Показник	Варіант					
	1	2	3	4	5	6
Водопромокання у динамічних умовах, хв.	228	238	240	234	200	5,0
Межа міцності під час розтягання, МПа	22,5	23,8	23,6	23,9	21,5	22,0
Подовження при 9,81 МПа, %	26,0	28,0	29,5	29,4	23,0	21,0
Жорсткість на ПЖУ-12М, сН	51,2	48,0	45,4	50,0	78,0	86,0

6. Висновки

Для підвищення водостійкості шкір хромового дублення запропоновано спосіб емульсійного жирування-гідрофобізації, що включає жирування-гідрофобізацію та фіксацію алюмокалієвими галунами у дві стадії. Перед жируванням здійснюють додублювання-наповнювання акриловими, синтетичними і рослинними дубителями, 30–35 °С, при цьому жирування-гідрофобізацію проводять після підвищення температури розчину до 60–65 °С емульсією, що включає наступні компоненти: алкен-малеїновий полімер (100 %), мурашину кислоту (85 %) та риб'ячий жир чи соняшникову олію при їх витраті від маси струганого напівфабрикату, відповідно, %: 4,0–4,5, 2,0–2,5, 1,7–2,0, а фіксацію алюмокалієвими галунами здійснюють в присутності маскувального розчину – форміату натрію. Крім того, фіксацію алюмокалієвими галунами на другій стадії здійснюють у

новому розчині при температурі 30–35 °С з витратою алюмокалієвих галунів 0,3–0,4 % Al_2O_3 і форміату натрію 0,3–0,4 %.

За результатами дослідження впливу розробленої алкен-малеїнової композиції на фізико-хімічні властивості гідрофобізованого шкіряного напівфабрикату встановлено, що отримані шкіри хромового дублення, виготовлені за розробленою технологією жирування-гідрофобізації, за споживними властивостями щодо водостійкості та еластичності переважають шкіри одержані за існуючими технологіями відповідно на 18–20 і 33 %.

Результати проведених досліджень дають підстави вважати, що розроблена і впроваджена у виробництво ПАТ «Чинбар» (м. Київ, Україна) алкен-малеїнова композиція є перспективним гідрофобізуючим реагентом, який може ефективно використовуватись у технологіях виробництва шкіри повсякденного та спеціального видів взуття, придатного для експлуатації в екстремальних умовах.

За результатами дослідження впливу розробленої алкен-малеїнової композиції на фізико-хімічні властивості гідрофобізованого шкіряного напівфабрикату встановлено, що отримані шкіри хромового дублення, виготовлені за розробленою технологією жирування-гідрофобізації, за споживними властивостями щодо водостійкості та еластичності переважають шкіри одержані за існуючими технологіями відповідно на 18–20 і 33 %.

Результати проведених досліджень дають підстави вважати, що розроблена і впроваджена у виробництво алкен-малеїнова композиція є перспективним гідрофобізуючим реагентом, який може ефективно використовуватись у технологіях виробництва шкіри повсякденного та спеціального видів взуття, придатного для експлуатації в екстремальних умовах.

Література

1. Данилкович, А. Г. Проблема поліпшення гідрофобних властивостей ворсового шкіряного і хутрового матеріалів [Текст] / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, Н. Б. Хлебнікова // Легка промисловість. – 2011. – № 3. – С. 27–29.
2. Артамонов, А. Е. Применение гидрофобизирующих составов для водо- и грязеотталкивающей пропитки текстильных изделий на предприятиях химической чистки [Электронный ресурс] / А. Е. Артамонов. – Режим доступа: www.travers.su
3. Meyndt, Renate The hydrophobing of chrome-free leather [Text] / Meyndt Renate, Germann Heinz-Peter // World Leather. – 2007. – Vol. 8. – P. 49–50, 52–54.
4. Патент на КМ № 2404260 РФ, МПК С 14 С 13/00. Способ выработки гидрофобных кож [Текст] / Студеникин С. И., Яковлев К. П., Богомолов В. Г. и др. – заявл. 06.11.09; опубл. 20.11.10, Бюл. № 32.
5. Patent DE 102005012329 A1, Int. Cl. C 14 C 9/02. Verfahren zur Hydrophobierung von Leder mittels Alkylalkoxysilanen sowie hydrophobiertes Leder [Text] / Juergen Reiners, Martin Kleban, Matthias Bley. – anmeldetag 17.03.05; offenlegungstag 28.09.06.
6. Рамазонов, Б. Г. Исследование обработки кож и кожевенных изделий некоторыми полимерными связующими [Текст]: матер. междунар. науч.-практ. конф. / Б. Г. Рамазонов // Теоретические знания в практические дела. – Омск: Филиал ФГБОУ ВПО «МГУТУ имени К. Г. Розумовского, 2008. – С. 260–261.
7. Дрик фон Бер Оптимизация процесса гидрофобизации кож с помощью Synthol EW-321 [Текст] / Дрик фон Бер // Кож. обув. пром-сть. – 2008. – № 2. – С. 17–20.
8. Патент на КМ № 2390567 РФ, МПК С 14 С 11. Способ гидрофобизации кожевенно-мехового полуфабриката [Текст] / Музафаров А. М., Серенко О. А., Мышковский А. М. и др. – заявл. 09.12.08; опубл. 27.05.10, Бюл. № 15.
9. Евсюкова, Н. В. Гидрофобизация кожевенно-мехового полуфабриката фторсодержащими функциональными силанами и силксанами [Текст] / Н. В. Евсюкова, И. В. Воробьева, Л. М. Полухина и др. // Дизайн и технологии. – 2009. – № 11. – С. 68–72.

10. Ахмедов, В. Н. Полиэтилгидроксилосаноакрилатные полимеры для повышения эффекта гидрофобизации [Текст] / В. Н. Ахмедов, А. М. Джураев, А. Ю. Тошев и др. // Химическая технология. – 2007. – Т. 5. – С. 145–146.
11. Patent DE102006042869 A1, Int. Cl. C 08 G 77/38. Neue polycarboxyfunktionelle Organosiloxanylderivate und deren Verwendung zur Behandlung von Leder [Text] / Maurer T., Htrrwerth S., Konig F., Stadtmuller S. – anmeldetag 13.09.06; offenlegungstag 27.03.08.
12. Патент на КМ № 70418 Україна, МПК С 14 С 3/00. Спосіб емульсійного жирування-гідрофобізації шкіри [Текст] / Ліщук В. І., Данилкович А. Г, Омельченко Н. В., Лисенко Н. В. – заявл. 24.11.11; опубл. 11.06.12, Бюл. № 11.
13. Данилкович, А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри [Текст] : навч. пос. / А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат ; ред. А. Г. Данилкович. – К. : Фенікс, 2009. – 578 с.
14. Данилкович, А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра [Текст] : навч. пос. для студентів вищих навчальних закладів / А. Г. Данилкович; 2-ге вид., перероб. і доп. – К.: Фенікс, 2006. – 340 с.
15. Патент на КМ № 33010 Україна, МПК С14 С 9/00. Спосіб жирування-гідрофобізації шкіряного напівфабрикату [Текст] / Мокроусова О. Р., Олійник М. М., Данилкович А. Г. – заявл. 28.01.08; опубл. 10.06.08, Бюл. № 11.