

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ БЕЗХРОМОВОГО ФОРМУВАННЯ ЛИМАРНО-СІДЕЛЬНОЇ ШКІРИ

А.Г. ДАНИЛКОВИЧ

Київський національний університет технологій та дизайну

Розробка нових та вдосконалення існуючих технологій формування шкіри в переддубильних і дубильних процесів шкіряного виробництва може відбуватись шляхом комплексного використання малотоксичних хімічних матеріалів і скорочення тривалості технологічних процесів. Обробка зневолошеного напівфабрикату (голини) розчинами кислот в присутності нейтральних солей перед дубленням призводить до значного вмісту хлоридів і сульфатів (відповідно 30 і 22 г/л) в стічних водах [1]. Існуючі технології виробництва шкір характеризуються значним використанням води, токсичних сполук хрому для дублення і, відповідно, навантаженням токсичних речовин на природне середовище, багатостадійністю та тривалістю. Внаслідок цього реалізація таких технологій потребує використання значних виробничих площ, великих енерговитрат, та додаткового обслуговуючого персоналу. В зв'язку з цим актуальною проблемою є розробка безхромових технологій виробництва шкіри.

Об'єкт та методи дослідження

Об'єктом дослідження є формування властивостей напівфабрикату лимарно-сідельної шкіри з використанням гексаметафосфату, формаліну і рослинних дубителів.

Для розробки технології використано недвоєну голину тривалого зоління (72 години), товщиною 7,0...7,5 мм, отриману з чепракової ділянки ялівки важкої за методикою ЗАТ "Чинбар" (м. Київ). Знезолювання проведено сумішшю молочної і сірчаної кислот, а також сульфатом амонію в контрольному варіанті. Для підготовки до дублення використано гексаметафосфат натрію з додаванням сірчаної кислоти та формалін 40 %. В контрольному варіанті – сульфат амонію з сірчаною кислотою та хромовий дубитель "ОСТ 6-18-219-82". Дублення проведено синтетичним дубителем БНС "ОСТ 17-14-70", рослинними дубителями квебрахо та верби "ГОСТ 17-121-71". Перелік хімічних матеріалів, використаних в роботі, подано в таблиці 1.

Переддубильно-дубильні процеси проводились в барабані ємністю 10 дм³ за трьома варіантами.

Варіант 1. Після ретельної промивки напівфабрикату водою за звичайним методом зелена голина валяється в дубильному барабані на залишковій рідині після зливання (~20 %) за температури 19...20 °С протягом 2 год. в присутності 0,5 % сульфату амонію і 0,6 % суміші кислот молочної і сірчаної при співвідношенні 1:1 в розрахунку на 100 % концентрацію. Перше попереднє дублення голини здійснюється гексаметафосфатом натрію з витратою 2 % в присутності води 100 % вищевказаної температури. При цьому через 15 хв. обертання барабана додається 0,6 % сірчаної кислоти, розбавленої водою 1:5. За 30 хв. зовнішні шари голини попередньо фіксуються. Потім проводиться друге переддублення внаслідок додавання 1,5 % формаліну. Через 4 год. неперервного обертання дубильного барабану, протягом наступних 12 год. він приводиться в рух на 2...3 хв. з періодичністю 2 год. За цей час досягається значення рН зрізу напівфабрикату 4,6. Відпрацьована рідина зливається і напівфабрикат з уже фіксованою структурою двічі промивається водою за температури 30...35 °С з витратою 150 %. Далі напівфабрикат піддається дубленню на залишковій воді синтетичним дубителем БНС з витратою 3,6 % в

розрахунку на дубильні речовини протягом 1 год. Потім додається відповідно 12,0 і 8,0 % рослинних дубителів квебрахо і верби в розрахунку на таніди. Валяння напівфабрикату продовжували до повного профарбування рослинними дубителями (~7 год.). Після додавання 2 % жирувальних речовин процес продовжується ще 7 год. Для фіксації дубителів додається мурашина кислота в кількості 0,5 % (розведена водою 1:5), а ще через 2 год. дублений напівфабрикат вистилається для пролежування під поліетиленовою плівкою. Наступні процеси проводяться за діючою технологією [2].

Таблиця 1 – Варіанти вичинки лимарно-сідельної шкіри

Хімічний матеріал	Витрата матеріалу, % від маси напівфабрикату – голини, за варіантами		
	1	2	3
Вода	550	400	900
Сульфат амонію	0,5	3,0 + 2,0	3,0 + 6,0
Гексаметафосфат натрію	2,0	2,0	–
Кислота сірчана, 100 %	0,3 + 0,6	–	0,6
– молочна, 100 %	0,4	–	–
Формалін, 40 %	1,5	–	–
Хромовий дубитель	–	–	2,8
Дубитель синтетичний БНС	3,6 (у всіх технологіях)		
– рослинний квебрахо	12,0 (також)		
– верби (екстракт)	8,0 (– “ –)		

За *варіантом 2* знезолування голини проводиться аналогічно контрольному варіанту (3). Для переддублення використовується 2 % гексаметафосфату і 3 % сульфату амонію з додаванням через 0,5 год. 1,5 % сірчаної кислоти в два прийоми. Через 12 год. додається ще 0,5 % сірчаної кислоти і за 2 год. обертання рН зрізу напівфабрикату набуває значення 3,0...3,5. Дублення здійснюється аналогічно варіанту 1.

Варіант 3 є контрольним [2]. Для знезолування використовується сульфат амонію з витратою 3,0 %. До дублення голина готується солюванням протягом 7 год. з наступною обробкою 2,8 % хромового дубителя протягом 18 год. В подальшому процес проводиться за діючою технологією.

Ефективність досліджуваних процесів визначається шляхом аналізу фізико-хімічних показників отриманого напівфабрикату за методиками [3]. Відносна похибка для фізико-механічних показників на перевищує 5 %, а для фізичних і хімічних – 1,5-2,0 %.

Постановка завдання

Метою даної роботи є розробка технології безхромового дублення лимарно-сідельного напівфабрикату, що дозволяє інтенсифікувати процес формування шкіри для сидел внаслідок кислотного знезолування і гексаметафосфатної фіксації структури напівфабрикату перед дубленням.

Результати та їх обговорення

Результати обробки голини за варіантами 1...3 з використанням хімічних матеріалів згідно таблиці 1, наводяться в таблиці 2. Гідротермічна стійкість голини перед дубленням досягає максимального значення після хромування і мінімального – у варіанті 2. Це зумовлено структуруванням колагену при

його хромуванні (контрольний варіант) і руйнуванням значної кількості водневих зв'язків під дією кислот. Відповідно після дублення гідротермічна стійкість (температура зварювання у воді) напівфабрикату є максимальною для варіанту з попереднім хромуванням голини і мінімальною в другому варіанті обробки. Проміжне положення за гідротермічною стійкістю займає напівфабрикат 1 варіанту, що зумовлено структуроутворенням колагену формальдегідом.

Таблиця 2 – Характеристика дубленого напівфабрикату

Показник	Варіант вичинки			"ГОСТ 1904-81"
	1	2	3	
Температура зварювання, °С, голини перед дубленням	72	54	76	–
– дубленого напівфабрикату	78	73	86	–
Масова частка*, %, вологи	11,1	11,3	11,2	11-17
– речовин, що екстрагуються органічними розчинниками	9,3	9,6	10,2	6-11
– загальних водовимивних	6,7	6,3	6,0	не > 7,0
– оксиду хрому	–	–	1,13	0,9-1,8**
pH хлоркалієвої витяжки	5,3	5,0	5,0	4,0-5,5
Видовження при напруженні 10 МПа, %	14,0	16,0	17,0	10-17
Межа міцності при розтягуванні (по шкірі), МПа	22,0	22,0	23,0	не < 20
Число продубу, %	52,0	48,0	46,0	42-59

Примітка. * – масові частки наводяться в розрахунку на абсолютно-суху речовину, ** – для шкіри рослинно-хром-синтетичного дублення

За комплексом фізико-механічних властивостей напівфабрикат всіх варіантів обробки відповідає стандарту. Однак напівфабрикат, оброблений формальдегідом, виявляє меншу деформаційну здатність, а найбільшу – хромований напівфабрикат.

Кінетика профарбування голини синтетично-рослинними дубителями подана на рисунку. Як видно з рисунка, швидкість дифузії танідів в структуру напівфабрикату максимальна на початку дублення для

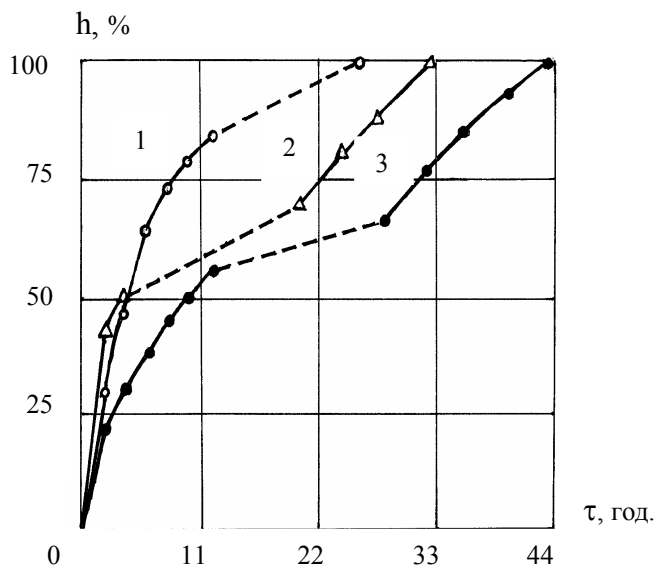


Рисунок. Профарбування голини під час дублення (— обертання барабана, - - - стан покою)

варіанту 2, а мінімальна в контрольному варіанті. В той час як тривалість процесу до повного профарбування напівфабрикату була мінімальна для варіанту 1, що дорівнювала 23 год. Причому після 2,5...3,0 год. дублення спостерігається сповільнення дифузії танідів у варіанті 2. Це зумовлено інтенсивнішою взаємодією частинок танідів з частково фіксованою структурою дерми на підготовчій стадії дублення, в результаті ущільнення її поверхневих шарів. У випадку контрольного варіанту під час хромування голини цей ефект проявляється сильніше,

тому технологічний процес завершається через 44 год.

Отже, комплексне використання хімічних матеріалів, що попередньо фіксуються структурою голини, в тому числі гексаметафосфату і формаліну, дають змогу суттєво скоротити тривалість процесу дублення напівфабрикату.

Таким чином, розроблена технологія синтетично-рослинного дублення голини шкур великої рогатої худоби з кислотним знезолуванням для отримання лимарно-сідельної шкіри без використання сполук хрому. Використання гексаметафосфату натрію і формальдегіду замість сполук хрому перед синтетично-рослинним дубленням дозволяє скоротити тривалість технології на 18 год., зменшити витрату води в 1,6...2,2 рази та суттєво скоротити вміст токсичних речовин в стічних водах шкіряного виробництва. Лимарно-сідельна шкіра для сидел, що вироблена за розробленою технологією безхромового дублення за своєю якістю відповідає технічним вимогам діючого стандарту. Апробовані хімічні матеріали можуть бути ефективно використані й для розробки альтернативних хромовим, екологічно безпечніших, ресурсозберігаючих технологій виробництва шкіряних матеріалів широкого призначення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Козырева Н.С., Рогожина В.А., Вострухина О.И. Взаимодействие хромового дубителя с гольём в зависимости от пикеля // Химия и технология соединений хрома.– Вып. 60.– Свердловск: УНИХИМ, 1985.– С. 104-108.
2. Справочник кожевника (технология) / Под ред. Н.А. Балберовой.– М.: Легпромбытиздат, 1986.– 272 с.
3. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: 2 вид., перероб. і доп. – К.: Фенікс, 2006. – 340 с.