

УДК 675.14:675.026:675.04

Л.А. МАЙСТРЕНКО, О.А. АНДРЕЄВА, В.О. ДОЛГІХ

Київський національний університет технологій та дизайну

**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ РІДИННОГО ОЗДОБЛЕННЯ ШКІР З ВИКОРИСТАННЯМ
ПОЛІМЕРНОЇ СПОЛУКИ – ПОХІДНОЇ МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ***Повідомлення 2*

З метою розвитку уявлень про формування структури та властивостей дерми при дії сучасних полімерних сполук досліджено процес обробки шкіри перед фарбуванням однією з таких сполук – похідною малеїнової кислоти, розроблено технологію рідинного оздоблення з її використанням.

Ключові слова: похідна малеїнової кислоти, математична модель, технологія рідинного оздоблення.

На кафедрі технології шкіри та хутра КНУТД проводяться комплексні дослідження з використання сучасних полімерних сполук у шкіряному виробництві [1–3]. У попередній роботі [4] проаналізовано вплив обробки похідною малеїнової кислоти перед фарбуванням на перебіг технологічних процесів та властивості напівфабрикату. Встановлено, що обробка напівфабрикату згаданим полімером у кількості 1,0–6,0 % забезпечує високі споживчі властивості шкіри до покриття. З метою встановлення раціональних параметрів рідинного оздоблення хромової шкіри з використанням малеїнату проведено повний факторний експеримент. Розроблено технологію рідинного оздоблення та одержано математичну модель процесу фарбування в присутності похідної малеїнової кислоти.

Об'єкти та методи дослідження

За об'єкт дослідження обрали технологію рідинного оздоблення хромової шкіри. У якості предмета дослідження розглянули процеси рідинного оздоблення шкіри з використанням малеїнату, а також властивості шкіри до покриття. У роботі застосували поширені у шкіряно-хутровому виробництві (ШХВ) та сучасні методи дослідження: мікроскопічний, колориметричний, фотометричний, математичну статистику. Достовірність одержаних результатів забезпечилася виконанням експериментів на достатній кількості зразків напівфабрикату і шкіри, одержаних з використанням поширених у ШХВ хімічних матеріалів та вищезгаданого полімеру; застосуванням сучасних точних методів дослідження; розв'язанням оптимізаційної задачі; використанням комп'ютерної техніки.

Постановка завдання

Для реалізації зазначеної мети були поставлені такі завдання: одержати математичну модель процесу фарбування в присутності малеїнату; визначити раціональні параметри рідинного оздоблення з використанням даного полімеру на стадії фарбування; розробити рекомендації з проведення напів- та виробничих випробувань.

Результати та їх обговорення

Результати попередніх [4] досліджень використали під час проведення *другої стадії дослідів*, присвяченої подальшому удосконаленню фарбувально-жирувальних процесів у напрямку більш раціонального використання сировинних та матеріальних ресурсів. З цією метою застосували метод повного факторного експерименту.

Характеристика плану експерименту та умови обробки напівфабрикату наведені у табл. 1, 2.

За вхідні параметри обрали витрату полімеру, температуру процесу та витрату барвника.

Таблиця 1. Характеристика плану експерименту

Рівні та інтервал варіювання	x_1 витрата полімеру, %	x_2 температура процесу, °C	x_3 витрата барвника, %
Основний рівень	3,5	40	1,5
Інтервал варіювання	2,5	10	0,5
Верхній рівень	6,0	50	2,0
Нижній рівень	1,0	30	1,0

Таблиця 2. Умови обробки шкіряного напівфабрикату

Група	Витрата, %			Температура, °C
	Полімер	Барвник	Таніди	
1*	6,0	2,0	2,0	50
2*	1,0	2,0	2,0	50
3*	6,0	1,0	2,0	50
4*	1,0	1,0	2,0	50
5*	6,0	2,0	2,0	30
6*	1,0	2,0	2,0	30
7*	6,0	1,0	2,0	30
8*	1,0	1,0	2,0	30
9* κ	–	2,0	4,0	40

У якості функції відгуку застосували показники, які характеризують рівномірність забарвлення при штучному і природному (денному) освітленні (показник ΔE) та ступінь про фарбування шкіри після барабанного фарбування.

Після статистичної обробки одержаних даних (застосувавши критерії Стьюдента t , який дозволяє встановити значущість коефіцієнтів рівняння регресії, Фішера F – виявляє адекватність /правомірність/ встановлених залежностей та Кохрена G – підтверджує відтворюваність результатів експерименту) отримали математичну модель процесу фарбування в присутності малеїнату, що враховує вплив витрати полімеру (X_1), температури обробки (X_2) і витрати барвника (X_3) на рівномірність забарвлення шкіри при штучному $\Delta E_{(A)}$ та денному $\Delta E_{(D65)}$ освітленні (табл. 1):

а) для кодованих факторів:

$$y_{\Delta E(A)} = 2,82 - 0,91X_1 + 0,82X_2 - 1,31X_3,$$

$$y_{\Delta E(D65)} = 2,83 - 0,85X_1 + 0,83X_2 - 1,29X_3;$$

б) для натуральних факторів:

$$y_{\Delta E(A)} = 4,74 - 0,36x_1 + 0,08x_2 - 2,62x_3,$$

$$y_{\Delta E(D65)} = 4,57 - 0,34x_1 + 0,08x_2 - 2,58x_3.$$

Відповідно до цих рівнянь рівномірне забарвлення хромової шкіри в присутності малеїнату досягається при більш високій витраті полімеру (x_1) та барвника (x_3), але при більш низькій температурі (x_2). Вплив витрати барвника більш вагомий, ніж витрати полімеру і температури. Встановлені закономірності більш рельєфні у разі оцінювання рівномірності забарвлення зразків при штучному ΔE_A , ніж при денному освітленні ΔE (D65).

Описати вплив досліджуваних факторів на ступінь про фарбування шкіри не виявилось можливим через незначущість коефіцієнтів рівняння регресії (розрахунковий коефіцієнт Стьюдента < табличного значення).

Для визначення раціональних умов фарбування в присутності полімеру проаналізували рН та хімічний склад робочих розчинів (табл.3), а також найбільш важливі показники шкіри до покриття (табл. 4).

Таблиця 3. Характеристика полімерно-фарбувальних розчинів

Група	Полімерна обробка					Фарбування		
	рН		Склад відпрацьованого розчину, %			рН		Ступінь відпрацювання, %
	поч	кінець	сухий залишок	прожарені	органічні	поч	кінець	
1*	7,3	6,7	2,05	0,46	1,59	6,3	6,5	60,0
2*	6,7	6,4	0,39	0,17	0,22	6,2	6,6	84,4
3*	7,3	7,0	1,95	0,43	1,52	6,5	6,7	64,4
4*	6,9	6,5	0,30	0,14	0,16	6,2	6,4	59,3
5*	7,1	6,7	2,32	0,56	1,76	6,4	6,7	68,3
6*	7,0	6,6	0,29	0,14	0,15	6,0	6,3	79,8
7*	7,4	7,0	1,94	0,49	1,45	6,5	6,7	85,0
8*	7,0	6,5	0,29	0,14	0,15	6,2	6,4	79,5
9* _к	–	–	–	–	–	6,5	6,5	63,8

Після нейтралізації рН відпрацьованого розчину в усіх групах знаходився на рівні 6,3 – 6,5. Використання малеїнату, особливо у великій (6,0 %) кількості, сприяло підвищенню цього показника на початку полімерної обробки на 0,4 – 1,1 одиниць за рахунок полімеру (табл. 3). Проте, наприкінці полімерної обробки рН знизився на 0,3 – 0,7 одиниць за рахунок дерми. Кислотний характер застосованого у цій серії дослідів барвника аніонного коричневого Ж (рН = 5,5 при концентрації 10 г/л) зумовив зниження рН початкового фарбувального розчину на 0,2 – 0,6 одиниць у всіх дослідних групах. Незначне (на 0,2 одиниць) підвищення рН відпрацьованого фарбувального розчину у дослідних групах можна, як і раніше, пояснити впливом дерми.

Витрата полімеру суттєво впливає на склад відпрацьованого полімерного розчину: при високій витраті сухий залишок знаходиться на рівні 1,9 – 2,3 %, при низькій – зменшується до 0,3 – 0,4 % (тобто у 5,3 – 8 разів). Температура полімерної обробки на цей показник не впливає. В цілому на долю органічних речовин у сухому залишку припадає 52 – 78 %. І, якщо з підвищенням температури з 30 до 50°C за будь-якої витрати полімеру вміст органічних зростає лише на 2,5 – 2,6 % абс., то зі збільшенням витрати полімеру з 1,0 до 6,0% за будь-якої температури цей показник зростає вже на 22,9 – 23 % абс.

Ступінь відпрацювання фарбувального розчину у дослідних групах, за винятком груп 1* та 4*, на 0,6 – 21,2% абс. перевищує контрольний показник (64,4 – 85,0% проти 63,8%); при цьому найкраще вибирання барвника (85,0%) спостерігається у групі 7* (табл. 7).

Як і раніше, ускладнень при застосуванні полімерної обробки перед фарбуванням не виникало, готові шкіри візуально були рівномірно профарбованими, м'якими, наповненими на дотик, мали приємний гриф. Результати фізико-механічних випробувань шкір свідчать: а) про їх високу гідротермічну стійкість (≥ 125 °C), міцність, гарні пружно-пластичні властивості, рівномірний розподіл складових всередині дерми (показник $\Delta\sigma$), що позитивно позначається на виході по площі; б) про рівномірний розподіл показників міцності та видовження у різних напрямках шкіри, що покращуватиме її використання під час розкрою (табл. 4).

Таблиця 4. Результати фізико-механічних випробувань шкір

Група	Межа міцності при розтягу σ_p , МПа	Міцність лицьового шару σ_n , МПа	$\Delta\sigma = \sigma_p - \sigma_n$, МПа	Видовження, %, при		Коефіцієнт рівномірності розподілу показників			
				10 МПа l_{10}	розриві l_p	$K\sigma_p$	$K\sigma_n$	Kl_{10}	Kl_p
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1*	27,9	21,7	6,2	38,5	80,0	0,67	0,49	0,70	0,81
2*	30,4	27,7	2,7	38,0	84,0	0,72	0,63	0,80	0,90
3*	30,6	23,1	7,5	31,0	73,5	0,76	0,88	0,94	0,92
4*	26,0	19,9	6,1	33,5	73,0	0,74	0,70	0,75	0,85
5*	19,8	13,4	6,4	42,0	80,0	0,92	0,73	0,91	0,91
6*	21,2	15,9	5,3	41,5	77,5	0,54	0,50	0,72	0,95
7*	22,0	16,7	5,3	40,0	82,0	0,80	0,69	0,90	0,89
8*	22,4	14,8	7,6	42,0	75,5	0,56	0,64	0,83	0,88
9*к	26,6	16,2	10,4	41,5	80,0	0,72	0,59	0,75	0,91

Продовження табл. 4

Пористість, %	Паропроникність, %	Вихід, %, по		Об'ємний вихід, $\text{см}^3/100$ г білка	ДЕ при освітленні		Ступінь профарбування, %	Узаг, r
		товщині	площі		штучному	денному		
11	12	13	14	15	16	17	18	19
45,5	92,5	99,0	93,4	233,0	1,04	1,12	80,5	0,051
50,0	73,9	100,0	96,7	235,8	3,53	3,55	61,1	0,071
53,9	87,1	92,8	96,7	217,0	0,00	0,00	80,9	0,054
51,0	62,3	91,5	93,5	207,9	1,44	1,49	74,1	0,077
55,4	94,2	100,0	91,8	230,3	4,16	4,28	95,8	0,068
54,6	88,3	92,5	88,6	199,3	5,85	5,70	57,4	0,094
54,0	85,2	91,0	94,7	233,0	2,44	2,51	76,2	0,051
47,1	78,5	94,4	93,4	211,0	4,07	3,99	49,9	0,082
42,1	69,5	92,1	93,3	231,3	7,77	7,45	66,6	0,098

Слід зазначити позитивний вплив суміщення процесів полімерної обробки та фарбування на інші показники шкіри до покриття: пористість, паропроникність, вихід по товщині та площі, показник ДЕ для штучного і денного освітлення, у більшості випадків – стійкості до тертя (особливо сухого). Доволі високий (на рівні $\approx 200 \text{ см}^3/100$ г білка та більше) об'ємний вихід свідчить про добру сформованість структури дерми.

Показники хімічного аналізу зразків в цілому відповідають вимогам нормативно-технічної документації для хромових шкір для верху взуття. Оптиміальне поєднання технологічних факторів, яке забезпечує необхідні властивості хромових шкір, шукали за допомогою узагальненої цільової функції $Узаг, r$. Встановлено, що у дослідних групах величина узагальненої цільової функції менше, ніж у контрольній групі 9*к: (0,051...0,094) < 0,098, тобто оброблені полімером шкіри більш якісні. Особливо виділяються дослідні групи 1*, 3*, 5* та 7*, для яких величина показника $Узаг, r$ найменша – на рівні 0,051–0,068. З урахуванням ступеня відпрацювання полімерно-фарбувального розчину (табл. 3), а також загалом показників шкіри, у т.ч. виходу по площі та об'єму, стійкості до сухого та мокрого тертя і т.д. (табл. 4), найкращий результат досягається за умов обробки групи 7*: витрата полімеру – 6,0%, витрата барвника – 1,0 %, температура суміщеної полімерної обробки та фарбування – 30 °С, витрата танідів квебрахо при додублюванні – 2,0 %.

Одержані закономірності можна пояснити характером розподілу та фіксації застосованих хімічних матеріалів (дубильних, полімерних, фарбувальних, жирувальних тощо) у дермі [5].

Висновки

За допомогою методу повного факторного експерименту проаналізовано вплив трьох факторів – витрати малеїнату, витрати барвника і температури полімерної обробки. Одержано математичну модель процесу фарбування в присутності малеїнату, з якої випливає, що рівномірне забарвлення хромових шкір в присутності даної полімерної сполуки уможливується при більш низькій температурі, але при більш високій витраті полімеру та барвника. Вплив витрати барвника більш вагомий, ніж двох інших факторів. Встановлені закономірності більш рельєфні при оцінюванні рівномірності забарвлення зразків при штучному освітленні. На підставі розрахунку узагальненої цільової функції встановлено раціональні параметри рідинного оздоблення хромової шкіри з використанням малеїнату: 1. Промивка*.2. Нейтралізація*. 3. Промивка*.4. Полімерна обробка: рідинний коефіцієнт 2,0; температура 30–40 °С; тривалість 1 год; витрата полімеру – 6,0% (на сухий залишок). 5. Фарбування*: витрата барвника – 1,0 – 2,0 %.6. Жирування*.7. Додублювання танідами*: витрата квебрахо – 2,0%. 8. Промивка* (позначені зірочкою процеси виконуються за відомою технологією). Рекомендується проведення напів- та виробничих випробувань. Впровадження розробленої технології у виробництво дозволить отримати економічний ефект на суму 10,97 грн. на 1 м² шкіри за рахунок збільшення виходу по площі (3,4%) та сортності (5,0%). При цьому на 50% знизиться витрата танідів (а за потребою і барвника).

Список використаної літератури

1. Лук'янець Л.А., Андреева О.А. Виробництво високоякісної шкіри шляхом застосування сучасних полімерних сполук // Вісник КНУТД, 2010. – № 4. – С. 246 – 250.
2. Maistrenko L., Andreyeva O. Modern polymeric compounds for leather treatment: properties, effect on the collagen of derma / Baltic Polymer Symposium 2011. Program and abstracts. Pärnu, Estonia, September 21-24, 2011. – Tallinn university of technology, 2011. – 69 p.
3. Майстренко Л.А., Андреева О.А., Мережко Н.В. Удосконалення рідинних процесів шкіряного виробництва шляхом застосування сучасних полімерних сполук // Вісник КНУТД. – 2011. – №4. – С. 67 – 72.
4. Майстренко Л.А., Андреева О.А., Касьян Е.С. Розробка технології рідинного оздоблення шкір з використанням полімерної сполуки – похідної малеїнової кислоти. Повідомлення 1 // Вісник КНУТД. – 2012. – №4(66). – С. 88 – 92.
5. Майстренко Л.А., Андреева О.А. ІЧ-спектроскопічні дослідження полімерних сполук нового покоління. Повідомлення 1 // Вісник ХНТУ. – 2011. – №4(43). – С. 143 – 147.

Стаття надійшла до редакції 29.01.2013

Разработка технологии жидкостной отделки кож с использованием полимерного соединения – производного малеиновой кислоты. Сообщение 2

Майстренко Л.А., Андреева О.А., Долгих В.О.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

С целью развития представлений о формировании структуры и свойств дермы при действии современных полимерных соединений исследован процесс обработки кожи перед крашением одним из таких соединений – производным малеиновой кислоты, разработана технология жидкостной отделки с его использованием.

Ключевые слова: производное малеиновой кислоты, математическая модель, технология жидкостной отделки.

Development of technology of the liquid finishing of leather with an application of polymer compound – derivative of maleic acid. The message 2

L. Maistrenko, O. Andreyeva, V. Dolgikh

Kyiv National University of Technologies and Design

For development of the beliefs about forming of the structure and properties of derma at action of the modern polymeric compounds, the process of treatment of leather before dyeing by one of such compounds – a derived of maleic acid was explored. Technology of the liquid finishing with its use was developed.

Keywords: derivative of maleic acid, mathematical model, technology of liquid finishing.