

Применение модифицированных производных колагена (мпк) для отделки при выделке кож хромового метода дубления применяемого при обработке для изготовления верха обуви. В данной технологии выделки шкур на кожу описывается влияние видов, затрат и стадий введения исследуемых полифункциональных соединений на свойства кожи и покрытия на ней.

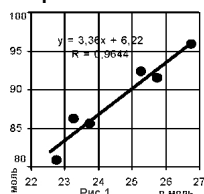
Общее происхождение гидролизатов колагена из недубленых отходов кожного производства и основного протеина дермы предопределяет тождественность их аминокислотного состава, отдельных физико- химических свойств. Модификация триэтаноламином, усиливая полифункциональность производных колагена, определяет многоцелевое действие этих соединений. Известно, что применение во время мягчения и пикелевания шкур при их выделке модифицированных триэтаноламином производных колагена (мпк) положительно влияет на процесс дубления кожи соединениями хрома и свойства кожи вследствие многовекторного действия этой группы полифункциональных соединений:

а) дополнительного разрыхления структурных элементов благодаря повышению активности ферментных препаратов во время мягчения шкур, что улучшает диффузию и распределение химических материалов в дерме, отработку дубильного раствора, физико- механические показатели, выход по площади и состояние лицевой поверхности кожи;

б) повышение pH системы за счет производных колагена и триэтаноламина при пикелевании- дублении выделяемых шкур, которое содействует образованию достаточно крепких связей дубителя с колагеном;

в) наполняющей способности мпк, которая оказывается в сформированной структуре кожного полуфабриката, готовой продукции.

Высокое качество покрытия кожи обусловлено повышением равномерности краски кожи за счет более равномерной покраски (крашения) обработанной таким образом кожи. Технология обработки кожи, благодаря которой можно получить термостойкие, наполненные кожи с достаточно качественным покрытием при уменьшении затрат обработки и продолжительности дубления кожи.



Экспериментально установлена (Рис. 1), взаимосвязь количества и содержание хрома приведенного к количеству вещества выделке при дублении кожи в процессе выделки. Взаимосвязь количества термостойких связей в дерме, не зависит от условий обработки, находящихся на уровне содержимого хрома, приведенного к показателю вещества ~3 моля ($K=0,9644$), как и за известными технологиями хромового метода дубления шкур. Итак, применение МПК на этой стадии кожного производства при всех указанных преимуществах на формирование термостойкости дермы не влияет.

Поэтому полифункциональность и наполняющую способность этой группы соединений целесообразнее применять во время жидкостной обработки или поверхностной покраски (крашения) кож хромового метода дубления, которое в дальнейшем и было выполнено.

Исследование технологических процессов отделки (обработки) кож хромового метода дубления для верха обуви с использованием полифункциональных соединений - модифицированных производных коллагена:

- а) продукта МК, полученного обработкой триэтаноламином гидролизата коллагена из недубленных отходов производства;
- б) продукта МКФ, полученного из гидролизата коллагена после его обработки ферментами и триэтаноламином;
- в) продукта МКФО, полученного из гидролизата коллагена после его обработки ферментами, пероксидом водорода и триэтаноламином. Поставленные задачи решали с использованием известных методов химического анализа и физико- механических испытаний кож хромового метода дубления и покрытия на них. Для исключения влияния топографических участков применяли методы асимметрической бахромы и сменных половинок. Полученные результаты обрабатывали с привлечением методов статистического анализа.

Разнообразие свойств влияющих на качество кож при их обработке, наполненность, равномерная окраска, эластичность, характерный гриф и т.п.), которые определяет ассортименты готовой продукции, формируется в основном во время проведения отделочно-жировочных процессов и поверхностной покраски (крашения). Вот почему проблему создания конкурентоспособных изделий из натуральной кожи можно решить путем разработки эффективных технологий обработки кожи за счет использования высококачественных красителей, жиров, наполнителей, плёнообразующего покрытия кож и вспомогательных материалов, поиска составов жирующих смесей и рецептур композиций, отработку параметров технологических процессов, а также тщательного их выполнения и контроля. Для повышения эффективности обработки целесообразно использование химических веществ с активными функциональными группами. Обоснованное применение полифункциональных соединений в современных технологиях обработки кож: (как жидкостного, так и поверхностного крашения, покраски кож) сделает возможным направлено формировать свойства готовой продукции. При этом не следует забывать о влиянии предыдущей обработки при выделке кожи на ход дальнейших обработок.

Исходя из технологий выделки шкур известно о применении производных коллагена - ферментных гидролизатов, модифицированных гексаметафосфатом натрия, как эмульгаторов- стабилизаторов жировых эмульсий. Обработка такими эмульсиями не только не снижает прочности кожи в целом и её лицевого слоя, выхода по площади, а так же содействует некоторому повышению адгезии поверхностной пленки к коже, снижению наполняемости. Эмульгирующая и стабилизирующая способность исследуемых продуктов объясняется значительным количеством ПАВ (2,0...7,0 % от массы жира) и гексаметафосфата натрия (до 40 % от массы производных коллагена). Недостатком такого способа является невысокое качество покрытия кож, его нестойкость к действию воды.

Для определения влияния процесса обработки с использованием модифицированных производных коллагена на качество покрытия на коже полуфабриката хромового метода

дубления (сырье ВРХ) обрабатывали по типичной методике за исключением процесса обработки, во время которого применили 7,0 % жира Cogipol и 1,0 % продукта МК или МКФО. Во время наполнения затраты на обработку кожи органических дубильных соединений (квебрахо) уменьшили с 2,0 до 1,0 % от обрабатываемой массы полуфабриката, то есть на 50 % (табл. 1).

После жидкостной обработки и сушения на поверхность кож наносили покрытие (общие затраты - до 210 г/м²) традиционного состава, мас. ч.:

пигментный концентрат коричневый - 40;

акриловая эмульсия МБМ-3 (20 %-ная)-100,

казеин (10 %-ный) - 20;

восковая эмульсия (20 %-ная) - 10;

вода - 150.

Упрочение покрытия кож, затраты которого составляли 70 г/м², проводили на базе материалов традиционного состава, мас. ч.: Икалак W-312 - 60; вода - 40. Слои покровной краски (красителя) наносили по всей поверхности.

Никаких осложнений во время обработки кожи не выявлено. За органолептической оценкой, нормированными физико- механическими показателями (в т.ч. напряжение при появлении трещин лицевого пласта кожи, удлинение при 10 Мпа) и гигиеничными свойствами (табл. 1) исследовательские образцы не уступали контрольным. Более равномерное распределение жирующих материалов в дерме шкур и покраска (окраска) кож после барабанного крашения (покраски) при использовании продукта МКФО обеспечили получение очень мягких, наполненных кож с высокими показателями адгезии, стойкости к многократному изгибу, тонкой покровной пленкой (табл. 1). А это уже может быть гарантией высокого качества покрытия во время эксплуатации кожаных изделий.

Таблица 1. Влияние условий жидкостной обработки на показатели кожи и покрытия.

Таблица 1 Условия жидкостного раствора	Показания шкур				Показания покрытия			
	Напряжение при появлении трещин лицевого пласта, МПа, %	Удлинение при разрыве, МПа, %	Водоотталкиваемость, см/мин, час	Органолептическая оценка	Адгезия, МПа	Стойкость к многократному изгибу, МПа	Стойкость к мокрому трению, МПа	Стойкость к истиранию, МПа, 10 ⁴ г/дм ²
Жирующие								
7% жир+1% МК	25,6	38,0	411,7	мягкие	430	4	200	0,20
7% жир+1% МКФ	29,7	36,0	473,7	мягкие	426	3	180	0,21
7% жир+1% МКФО	27,3	40,0	566,9	очень мягкие	480	4	280	0,19
7% жир контроль	27,9	35,0	408,9	мягкие	420	3	160	0,24
Наполнение-додубливание								
1% танниды+1%МК	27,3	42	1161,3	очень мягкие	420	4	200	0,19
1%танниды+1%МКФО	26,9	38	956,0	мягкие	417	3	160	0,16
1% танниды + 1% МКФО	26,1	40	859,9	мягкие	460	4	250	0,14
2% таннидов контроль	25,9	36	808,9	относительно мягкие	410	3	150	0,22

Процесс наполнения кожаной ткани - процесс формирования дермы, предназначенный выравнять по топографическим участкам толщину и плотность кожи,обеспечат ей плотную,лицевую поверхность. На практике для повышения качества наполнителей для кож применяют разные органические вещества (растительные и синтетические дубители, жиры, дициандиамидные смолы и т.п.). Додубливание растительными дубителями придаёт шкурам и кожах хромового метода дубления твердость и жесткость, при этом их кожаная ткань грубеет, прочность и удлинение снижаются, то есть кожи приобретают свойства кож таннидного дубления. Сравнительно с таннидами синтетические дубители имеют меньшую связывающую способность, которая ухудшает наполненность и плотность кож, их способность к шлифованию.

Выявлено влияние растительных и синтетических дубителей на заряд поверхности и формирование качества покрытия на коже. Известно также о наполнении кож

протеиновыми отходами кожного производства как исходными, так и модифицированными разными веществами, которое содействует уменьшению пухлости, наполнению рыхлых топографических участков кожи.

Распространение таких способов наполнения ограничено через ассортименты и побежалость вышеупомянутых продуктов, ухудшение качества (снижение прочности, повышение жесткости) кож. Результаты исследований по наполнению- додубливанию полуфабриката хромового метода дубления таннидами квебрахо и МПК в количестве 1,0% (от массы образцов) указывают на возможность получения перед покровным крашением (покраской) кожи с лучшими показателями, в т.ч. прочности лицевой поверхности и дермы в целом, чем в случае использования вдвое большей (2,0%) количества таннидов для обработки контрольной группы (табл.1). Особенности химического состава и морфологической структуры дермы, а также многокомпонентность покровных составов для обработки усложняют установление четких закономерностей формирования покрытия на коже. Известно, что непосредственные адгезийные связи между покрытием и кожей обусловлены первыми слоями покрытия вследствие образования разного рода физико- химических связей при смачивании поверхности кожи покровным составом, которое сопровождается адсорбцией и диффузией компонентов поверхностного состава в кожу, молекулярным или электростатическим взаимодействием между компонентами поверхностного состава и кожей.

Использование модифицированных производных коллагена во время жидкостной обработки приводит к изменению химического состава и структуры дермы, которые в свою очередь влияют на адгезийную способность поверхности кожи. Полученные экспериментальные данные убедительно свидетельствуют о взаимосвязи между видом и стадией использования МПК во время жидкостной обработки и процессов формирования покрытия на коже. Наивысшие показатели качества покрытия обеспечивает низкомолекулярный продукт МКФО. Наполнение- Додубливание шкур на кожу при наличии последнего дает возможность получить высокие показатели качества покрытия как и в случае применения этого соединения во время обработки.

Введение высокомолекулярных продуктов МК и МКФ одновременно с таннидами квебрахо во время процесса наполнения- додубливания кожи, то есть после проведения обработки, способствует повышению показателей адгезии и стойкости покрытия к многократному изгибу, а также воздухопроницаемости кожи, но показатели покрытия при этом немного ниже, чем для продукта МКФО (табл. 1). Таким образом, целенаправленная подготовка последней к поверхностному крашению (покраски) композициями на базе традиционного плёночного покрытия путем использования МПК на разных стадиях жидкостной обработки предопределяет определенные закономерности формирования и свойства покрытия на коже.

Во время эксплуатации кожаных изделий большое значение имеет стойкость покрытия к действию воды. Установлено, что одновременное проведение нейтрализации кож с наполнением их 0,5-1,5% (от массы обрабатываемого полуфабриката) модифицированных производных коллагена, полученных путем ферментной деструкции, окисление пероксидом водорода и модификации триетаноламином в количестве 5,0-15,0 % от массы производных коллагена, дает возможность выделять крепкие, наполненные кожи хромового метода дубления со стойким к воде покрытием. На основании изложенного разработан способ обработки кож, по которому

обрабатываемый полуфабрикат из сырья ВРХ обрабатывают по известной технологии включительно к процессу нейтрализации. Нейтрализацию проводят при температуре 35°С на протяжении 60 минут; затраты материалов, % от массы строганного полуфабриката: вода - 150, бикарбонат натрия - 0,75, формиат натрия - 0,50, модифицированные производные коллагена - 0,5-1,5. Все материалы дозируют одновременно. Дальнейшие процессы и операции - по известной технологии. Влияние условий обработки на свойства покрытия кож хромового метода дубления показано в таблице 2, в том числе покрытия на кожах, обработанных по вариантам 1-3: стойкости к трению, адгезии к мокрой коже. Для вариантов 4,5 эти показатели более низкие, но все равно лучшие к показателям кожи, полученной по известной технологии. Таблица 2. Затраты материалов и показатели покрытия при обработке кож, во время нейтрализации которых использовали МПК.

Материалы, используемые для покрытия Таблица 2	Варианты					Известная технология
	1	2	3	4	5	
МПК % от массы строганного полуфабриката	1,0	1,5	0,5	0,4	1,6	-
Триглицериды % от массы производных коллагена	10,0	15,0	5,0	4,0	16,0	-
Стойкость покрытия к трению мокрой шкуркой	200	230	200	160	180	78
Адгезия покрытия мокрой шкуркой	300	310	280	160	190	100

Разработанный способ можно отнести к ресурсосберегающей технологии жидкостной обработки кож хромового метода дубления, производственные испытания которой подтвердили эффективность применения 0,5-1,0% продукта МКФО во время процесса нейтрализации так и во время обработки).

Благодаря новой технологии рационально используется сырье, получаются мягкие, наполненные кожи с нанесённым лицевым слоем без надутости и с качественным покрытием на базе традиционных плёнообразующих; вдвое уменьшаются затраты органических (растительных) дубителей и вредные выбросы в окружающую среду в виде редких и твердых отходов, что очень важно с экологической точки зрения.

Увеличение выпуска кож с естественной лицевой поверхностью для верха обуви, одежды и других товаров повышенного спроса усложняется получением покрытия с высокой адгезией покрывной пленки. Поэтому в состав покрывной краски (красителя) при производстве таких кож вводят пищевой продукт казеин или продукты его модификации.

Замена в покрывной окраске (покраске, крашении) казеина модифицированными производными коллагена (химически преобразованными протеинсодержащими соединениями на гидролитические реагенты, способные к взаимодействию с соединениями, которые содержат реакционный азот) обеспечивает необходимые свойства окраски (покраски) кожи и маскировку дефектов лицевой поверхности. Это объясняется повышением стойкости и родственности поверхностной краски к коллагену. Поскольку применение модифицированных производных коллагена в переддубильно-дубильных процессах не влияет на формирование термостойкости дермы шкур, то, учитывая полифункциональность и наполняющую способность этих соединений, исследована возможность их применения во время жидкостной обработки и поверхностного крашения (покраски) кож хромового метода дубления для верха обуви. Целесообразность применения МПК в таком направлении доказанная экспериментальными исследованиями и производственными испытаниями относительно влияния вида, затрат, стадии введения упомянутых соединений на показатели кожи и покрытия кож обработанным с водостойким покрытием.