

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОЦЕНКА ИХ СВОЙСТВ – ОСНОВА КОНКУРЕНТОСПОСОБНОСТИ ИЗДЕЛИЙ

К.У. Тогузбаев, Р.К. Ниязбекова, С.Е. Мунасипов

При разработке и после изготовления материалов с заранее заданными свойствами проводят их испытание, направленные на определение строения и свойств при взаимодействии с различными факторами внешней среды [1].

Проведение данных испытаний позволяет определить соответствие свойств материалов предъявляемым требованиям для конкретного вида изделия. Такой подход вполне оправдан, так как качество изделий во многом определяется качеством материалов, из которых они изготовлены. В свою очередь качество и свойства материалов определяются химическим составом, технологией изготовления и характеристиками строения.

Достичь высокого уровня материалов невозможно без анализа их свойств как в процессе производства, так и в процессе изготовления и эксплуатации изделий из них.

Полученная информация и свойства материала позволяют разработать обоснованные рекомендации по рациональному выбору материалов на соответствующие детали изделия, по выбору режимов обработки материала при производстве и условиях эксплуатации изделия.

Целью данной работы явилась разработка экологически безвредной методики дубления юфти для верха спецобуви и изучение полученных материалов на прочность склеивания. В настоящее время для изготовления деталей верха спецобуви применяются как натуральная кожа, так и искусственные материалы.

Из натуральных кож широкое распространение имеют юфть яловочная, термоустойчивая юфть, водостойкая кожа и кожи хромового дубления. Ряд исследований [2] показал, что наилучшими защитными свойствами из них обладает термоустойчивая юфть хромового дубления.

Кожевенное производство включает ряд физико-химических обработок сырья и полуфабриката, которые связаны с применением широкого ассортимента разнообразных химических материалов неорганического и органического происхождения. При их использовании важным является фактор экологической чистоты процесса производства кож.

Это в полной мере относится к процессу производства термоустойчивой юфти хромового дубления.

Известно, что хромовые кислоты, хроматы и бихроматы являются соединениями, обладающими токсичными свойствами.

Кожевенная промышленность потребляет около 1/3 общего количества хрома, используемого химической промышленностью. При этом только 1/10 часть хрома остается в изделиях из кожи, остальная часть уходит с отработанными растворами, кожевенными отходами.

Нерациональный расход хромовых соединений, постоянное сокращение их запасов, возрастающие требования и охрана окружающей среды заставляют разрабатывать новые хромсберегающие, более экологически чистые технологии дубления кожи.

По мнению ряда исследователей наибольший эффект в оздоровлении окружающей среды может быть достигнут при использовании в дублении кож гетерополярных комплексных соединений, где соединения хрома частично или полностью заменены на нетоксичные соединения титана, алюминия, циркония, железа.

В связи с этим целью данного исследования является определение пригодности соединений хрома, алюминия, циркония и титана для замены хромирования вообще и возможности использования в производстве термоустойчивой юфти в частности.

При производстве термоустойчивой юфти применяется комбинированное минерально-органическое дубление, по схеме хромирование и растительносинтановое дубление, причем требуемая термостойкость достигается при хромировании.

Дубящие растворы изготовили следующим образом:

- предварительно в емкость загружаются расчетные массы сухих дубителей;
- в емкость заливается требуемый объем воды и вся смесь тщательно перемешивается.

В качестве контрольного ориентира был принят традиционный хромрастительносинтановый метод дубления юфти.

Соотношение компонентов подбиралось так, чтобы общий их расход в пересчете на оксиды металлов не превышал расход хромового дубления в пересчете на оксид хрома (1,5 %), применяемого для хромирования в производстве юфти.

Для сравнительных экспериментов использовали составы комплексных дубящих соединений, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Составы дубителей для предварительного дубления

№ опыта	Вид дубителя	Состав КМД и расход компонентов (в % от массы голя, в пересчете на оксиды металлов)
1	Хромцирконийтитановый (ХЦТ)	Cr ₂ O ₃ – 0,5 ZrO ₂ – 0,5 TiO ₂ – 0,5
2	Хромалюмоциркониевый (ХАЦ)	Cr ₂ O ₃ – 0,5 Al ₂ O ₃ – 0,5 ZrO ₂ – 0,5
3	Хромалюмотитановый (ХАТ)	Cr ₂ O ₃ – 0,5 TiO ₂ – 0,5 Al ₂ O ₃ – 0,5
4	Хромовый (контрольный)	Cr ₂ O ₃ – 1,5%

Подготовка голя к дублению во всех опытах была одинаковой и проводилась солеванием, расход сульфата аммония составлял 10 %, продолжительность обработки 45 минут. Затем раствор подкисляли серной кислотой из расчета 0,8 % и через 15 минут добавляли расчетное количество дубителей.

Для обеспечения устойчивости дубителей дубление проводили в присутствии ацетата натрия, расход которого составлял 0,2 %.

Через 5 часов от начала дубления pH раствора повышали уротропином в количестве 0,2 %. Расходы всех химматериалов даны в процентах от массы голя.

В ходе дубления контролировались температура сваривания образцов, поглощение дубителей и изменение pH раствора. Данные результатов экспериментов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты предварительного дубления (хромирования) голяя яловки

№ опыта	Вид дубителя	Температура сваривания образцов, С	Поглощение дубителей из раствора, % от первоначального			
1	ХЦТ	88	94,2	98,2	90,5	–
2	ХАЦ	87	93,1	95,7	–	91,8
3	ХАТ	82	92,5	–	91,6	90,3
4	Хромовый	92	95,4	–	–	–

Анализ результатов экспериментов показал, что температура сваривания образцов во всех опытных группах ниже, чем у контрольной группы. Однако, она достаточна для обеспечения необходимой термоустойчивости юфти. Установлено, что величина температуры сваривания образцов зависит от состава дубителя. Наиболее термостойкими оказались образцы, обработанные одновременно соединениями хрома и циркония (ХЦТ и ХАЦ). Далее следуют образцы ХАТ – дубления. Это объясняется более сильным дубящим действием соединений циркония по сравнению с алюминиевым и титановым дубителями.

Одной из причин низкой температуры сваривания образцов, обработанных дубителями, является невысокое значение pH раствора. Добавление уротропина вызывает значительное повышение pH раствора, причем прирост его значения имеет обратную зависимость от склонности компонентов дубителями к гидролизу. Так повышение pH раствора ХАЦ дубителя более значительно, чем в растворе ХАТ – дубителя, а в растворе ХЦТ – дубителя pH раствора повышается незначительно.

Во всех растворах дубителей наблюдается удовлетворительное сорбирование дубителей, что обусловлено, по видимому, как небольшой дозировкой дубителей, так и образованием гетерополярных комплексов, имеющих повышенную реакционную способность.

Кожи, выдубленные с применением дубящих соединений хрома, титана, циркония и алюминия, отличаются от кож других методов дубления (традиционных) по химическому составу и физико-механическим свойствам, что может оказать влияние на их способность к склеиванию [2].

В связи с вышеизложенным изучены способности к склеиванию полученных кож различными методами дубления: хромтитаналюминийсинтанового (ХТАС), титаноцирконийсинтанового (ТЦС) и хромтитаноцирконийсинтанового (ХТЦС) в сопоставлении с кожей, выработанными традиционным методом дубления хромрастительносинтановым (ХРС).

Известно, одним из основных дефектов обуви является преждевременное разрушение клеевых швов (главным образом отклейка подошв), особенно при носке обуви в сырых условиях. Прочность клеевого шва определяется прочностью прилипания клеевого вещества к склеиваемым материалам (адгезией), способностью клеевых пленок к самослипанию (аутогезией) и внутренней прочностью клеевого шва (когезией). Склеивание считается прочным, если при любом способе расслаивания разрыв происходит по одному из склеиваемых материалов. На прочность склеивания оказывает влияние ряд факторов, в том числе состав и свойства склеиваемых материалов [3].

Прочность склеивания определяли методом расслаивания полоски кожи размером 140 x 25 мм, склеенной со стандартным материалом (ткань – двуслойная кирза), и отрывом подошвы от обуви.

Для устранения влияния побочных факторов при эксперименте соблюдалось постоянство значений всех параметров. Опытные и контрольные кожи для склеек и

обуви комплектовались методом чередующихся половинок. Полоски кож для склеивания, подошвы и стельки вырубали из симметричных участков, для каждого варианта испытаний готовилось по 20 опытных и контрольных склеек, а также по хромтитаналюминийсинтанового опытных и контрольных полупар обуви.

Образцы кож и подошвы шершевали, затем на поверхность наносили наиритовый клей (при намазке клея на образцы кож и ткани – кирзы двуслойной – расход клея составил 1,7 – 2 г сухого вещества на обе склеиваемые поверхности) и сушили при температуре 18 – 20 °С в течение 45 мин. После сушки разогревали клеевую пленку в термостате при температуре 90 – 100 °С в течение 30 – 45 с до появления клейкости. Приклеивание производили на машине ПКВ-0 при продолжительности прессования 45 с и давлении в системе 3 – 3,5·10⁵Па.

Для исследования прочности клеевых скреплений в воздушно-сухом состоянии (при влажности 16 %) после склеивания образцов и приклеивания подошв к обуви их выдерживали в течение 48 ч при температуре 18 – 20 °С и относительной влажности 65 %, после чего расслаивали склейки и отрывали подошвы от обуви на разрывной машине РТ-250М.

Для исследования прочности клеевых соединений во влажном состоянии (при влажности 40 %) образцы склеек и обуви готовили таким же образом, как и для испытания в воздушно-сухом состоянии, и через 48 ч выдержки в нормальных условиях погружали в воду на 2 ч, затем делили пролежку в течение 30 мин и расслаивали.

Данные испытания подвергли математико-статистической обработке с определением следующих величин: средний арифметический (\bar{X}) и коэффициента вариации (V), которые приводятся в табл. 3 и 4.

Таблица 3 – Основные свойства кож различных методов дубления

Показатель	Кожа метода дубления					
	ХТАС	ХРС*	ТЦС	ХРС*	ХТЦС	ХРС*
Содержание в пересчете на абсолютно сухое вещество, %:						
оксида алюминия	2,5	-	-	-	-	-
диоксида титана	8,6	-	5	-	4,8	-
диоксида циркония	-	-	8,8	-	8,5	-
оксида хрома	0,78	0,77	-	0,73	0,82	0,76
гольевого вещества	54,3	45,7	50,3	46,7	49,6	46,1
Предел прочности при растяжении, 9,8 Мпа						
в воздушно-сухом состоянии	2,6	2,3	2,5	2,3	2,4	2,1
во влажном состоянии	3	2,5	2,9	2,6	2,8	2,5
Сопrotивление расслаиванию склеек, Н:						
в воздушно-сухом состоянии						
\bar{x}	82,6	83,6	73,9	82,5	71,6	79,8
V	9,4	10,6	9,9	10,5	11,1	11,6
во влажном состоянии						
\bar{x}	52,3	49,1	58,7	46,9	48,2	50,3
V	9,6	12,4	10,7	12,6	9,8	10,7
* Контрольные образцы кож.						

Как видно из данных табл. 3, по химическому составу кожи, выдубленные с участием соединений хрома, титана и алюминия, отличались от кож хромрастительносинтанового методов дубление более высоким содержанием гольевого и минеральных дубящих веществ, а по показателям физико-

механических испытаний – более высокой прочностью к растяжению. По сопротивлению расслаиванию кожи хромтитаналюминиевого метода дубления имеют лучший показатель и меньший коэффициент вариации, что указывает на большую равномерность прочности клеевого крепления.

Кожи, выдубленные минеральными дубителями в комбинации с синтетическими дубителями, по прочности клеевого крепления можно расположить следующим образом: ХТАС > ТЦС > ХТЦС при этом установлено, что с увеличением содержания титана и алюминия в коже улучшается ее способность к склеиванию. Потеря прочности по сопротивлению расслаиванию во влажных условиях для этих кож составляет 20–30 %, а для кож ХРС метода – 40 – 50 %.

При исследовании прочности клеевого крепления подошв из кож различных методов дубления также установлено, что кожи, выдубленные с применением соединений титаналюминия как в воздушно-сухом, так и во влажном состоянии по прочности клеевого крепления превосходят кожу ХРС метода дубления. Как видно из данных табл. 4, наибольшую прочность клеевого крепления имеют кожи ХТАС метода дубления.

Повышенную способность кож ХТАС метода дубления к склеиванию можно объяснить особенностями их структуры, которая формируется дубящими соединениями титана и алюминия.

Таблица 4 – Основные показатели кож различных методов дубления

Показатель	Кожа метода дубления					
	ХТАС	ХРС*	ХТС	ХРС*	ХТЦС	ХРС*
Прочность крепления подошв, Н:						
в воздушно-сухом состоянии						
<i>x</i>	188,3	162,9	174,7	152,3	158,2	154,1
<i>V</i>	14,2	18,6	16,2	20,8	19,3	20,9
во влажном состоянии						
<i>x</i>	175,1	130,9	162,2	130,1	139,3	126,3
<i>V</i>	14,4	22,4	17	21,7	22,1	25
Характер отрыва, %						
в воздушно-сухом состоянии						
по материалу верха	100	35	80	30	50	25
по клеевой пленке	-	5	20	10	5	10
по материалу подошвы	5	60	15	60	45	65
во влажном состоянии						
по материалу верха	90	15	85	20	65	10
по клеевой пленке	10	10	15	20	20	20
по материалу подошвы	5	75	10	60	17	70
* Контрольные образцы кож						

Таким образом, исследования показали, что комплексные минеральные дубители на основе дубящих солей хрома, циркония, титана и алюминия могут использоваться для предварительного дубления в производстве юфтевых кож для верха обуви; кожи, выдубленные с применением дубящих соединений титана и алюминия по прочности клеевого крепления превосходят кожу традиционного метода дубления.

Список использованных источников

1. Мунасипов, С. Е. Исследование кинетики защитных свойств обувных материалов / С. Е. Мунасипов, К. У. Тогузбаев // Механика и моделирование процессов технологии. – 1996. – № 1. – С. 37–39
2. Мунасипов, С. Е. О влиянии агрессивных сред на свойства натуральных кож / С. Е. Мунасипов, К. У. Тогузбаев // Тауар. – 1999. – № 3. – С. 36–35
3. Раяцкас, В. Л. Механическая прочность клеевых соединений кожевенно-обувных материалов / В. Л. Раяцкас. – Москва, 1976

Статья поступила в редакцию 01.09.2011 г.

SUMMARY

We study the possibility of using the compounds of chromium, aluminum, zirconium and titanium in the manufacture of leather for shoe upper, as well as study of their properties during the manufacture of products from them.

Studies have shown that the above mentioned tanning compounds can be used for pretanning in leather production for shoe uppers. Besides the skins produced by the developed technology exceed in strength of the adhesive those produced by the conventional method.

УДК 693.547

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЭМУЛЬСОЛА С УЧЕТОМ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Е.С. Максимович, В.Н. Сакевич

При производстве железобетонных изделий в формах, а также при монолитном строительстве одной из операций является смазка форм для разборной опалубки. В год по самым скромным оценкам тратится на импорт смазки порядка 10,8 млн. \$. Для Республики Беларусь проблема импортозамещения актуальна, так как имеются все условия для собственного производства, несмотря на ограниченность сырьевой базы Республики.

Прогрессивным способом получения эмульсола из имеющегося в наличии местного сырья является целенаправленный способ модификации свойств его технологических компонентов с использованием эффектов кавитации при ультразвуковом воздействии [1, 2].

Цель настоящей работы – это ценовая оптимизация состава эмульсола на основе нефтехимических продуктов промышленных предприятий Республики Беларусь с учетом закономерностей модификации свойств технологических жидкостей, входящих в его состав, ультразвуковым воздействием.

Обзор сырьевой базы в пределах Республики показал, что наиболее дешевым источником для производства смазки могут служить продукты переработки нефти на республиканских предприятиях, в частности, Новополоцкого нефтеперерабатывающего завода, а эмульгаторами – техническая олеиновая кислота и жирные кислоты растительных масел производства ОАО «Гомельский жировой комбинат». В табл. 1 приведена стоимость компонентов, взятых за основу для производства антиадгезионных смазок по результатам предварительных исследований [1, 2]. Отметим, что важна не абсолютная цена технологической составляющей компоненты эмульсола, а соотношение между ними, которое не зависит от курса доллара.