Следует отметить, что введение смол в состав полихлоропреновых клеёв снижает их стабильность. В этом клее доли оксидов металлов покрыты толстым адсорбционным слоем, который состоит из макромолекул хлоропренового каучука, растворённого в дисперсионной среде. При введении в систему небольших полярных молекул синтетических смол происходит вытеснение макромолекул каучука со стабилизирующего слоя. Поверхности частиц, которые сталкиваются, могут так приблизиться друг к другу, что силы притяжения приведут к выпадению частиц клея в осадок, т.е. к разделению фаз. Для повышения прочности склеивания в обувные найритовые клеи можно водить эпоксидную смолу и полиефирацетальуретан. Повышению когезионных и адгезионных свойств клея способствует введение активных наполнителей, таких как аэросил и модифицированный каолин в количестве 3–4 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

При изготовлении полихлоропреновых клеёв сначала получают клеевую смесь на вальцах, а затем растворяют её в органических растворителях. Для приготовления клеевых смесей в качестве плёнкообразующего используют или только найрит НТ, или найрит КР-НТ, или найрит НТ в смеси с найритом ОНП или в смесях с денка-хлоропреном А-90 или А-100, бутахлором МА-40, скайпреном О-40 или другими импортными аналогами [2, 11].

Это вызвано тем обстоятельством, что найрит ОНП и импортные хлоропреновые каучуки, которые кристаллизуются, отличаются от найрита НТ большей пластичностью и меньшей термостойкостью. Различия объясняются разными условиями полимеризации этих каучуков. Найрит ОНП, равно как и найрит НТ, является продуктом низкотемпературной эмульсионной полимеризации, но в отличие от найрита НТ он регулируется меркаптаном, а не серой, что делает найрит ОНП более пластичным, чем найрит НТ. Импортные хлоропреновые каучуки по своим свойствам ближе к найриту ОНП, потому что они регулируются меркаптаном.

Выводы. В работе проведён анализ влияния разных добавок в полихлоропреновые клеи на основе найрита НТ, КР-НТ, ОНП и др. Найриты ОНП, денка-хлоропрен А-90 или А-100, бутахлор МА-40, скайпрен О-40 более пластичные, чем найрит НТ и КР-НТ, но имеют более низкую прочность склеивания, потому лучше использовать найрит НТ и КР-НТ в обувной промышленности.

Список литературы

1. Морозова Л.П. Обувые клеи. – М., 1983.
2. Пуоджокинете М.З., Раяцкас В.Л. Найритовые клеи с магнезиальными наполнителями // Кожевенно-обувная промышленность. – 1998. – № 1. – С. 45–47.
3. Коняева З.Ф., Смыслова Р.А. Клеи и соединения на их основе. – М.: Знание, 1970. – Сб. 2. – С. 58–92.
4. Энциклопедия полимеров. – М., 1977. – Т. 2. – С. 456–462.
5. Майдорова Е.А., Филиппова А.И. Новые клеи и технология склеивания. – М.: Знание, 1976. – С. 86–87.
6. Шилдз Дж. Клеящие материалы. – М.: Машиностроение, 1980. – 268 с.
7. Котов М.П., Сорокина М.С., Жила Т.И. Изучение клеящей способности композиционных составов, полученных из полиамидных и фенолформальдегидных смол // Известия высших учебных заведений. – 1995. – Вып. 1.
8. Изотов Г.Т., Филиппова К.В., Шувалова Д.И. Новое в химизации обувной промышленности за рубежом // Кожевенно-обувная промышленность. – 1977. – № 3. – С. 51–55.
9. Кардашов Д.А. Конструкционные клеи. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
10. Петрова А.П. Термостойкие клеи. – М.: Химия, 1977. – 200 с.
11. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. – М.: Химия, 1964.

УДК 685.34.036

В.К. Смелков, Р.Н. Томашева

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Одной из наиболее актуальных проблем в современной кожевенной промышленности является переработка отходов, образующихся при производстве основного продукта. При этом, как показывает практика [1], наиболее остро перед кожевенными предприятиями стоит проблема утилизации хромсодержащих кожевенных отходов (кожевенной стружки, обрези хромовой или очистных сооружений). Несмотря на очевидную ценность данных видов отходов, в настоящее время они практически не подлежат переработке и являются лишь дополнительным источником затрат предприятия (на хранение и захоронение), оказывают отрицательное воздействие на экологическую обстановку в зонах кожевенных комбинатов.

В связи с этим в УО «Витебский государственный технологический университет» была проведена работа по поиску и исследованию наиболее перспективных направлений переработки твёрдых хромсодержащих отходов кожевенного производства [2].

Как показали результаты исследований, одним из наиболее эффективных и быстрых методов утилизации хромсодержащих кожевенных отходов является их механическая переработка и использование в сочетании с плавкими отходами обувного производства для изготовления композиционных материалов различного назначения. При данном методе переработки отходы кожевенного производства измельчаются, добавляются в определённом процентном соотношении к отходам термопластичных полимеров (поливинилхлорида, термоэластопласта, полиуретана), а затем подвергаются экструзионной переработке и прессованию в виде пластин.

В соответствии с данной методикой были получены экспериментальные образцы новых композиционных материалов, характеристика которых представлена в таблице 1, и изучена возможность их использования в качестве материалов для деталей низа обуви. С этой целью осуществлялась органолептическая оценка их качественных характеристик, и проводилось исследование основных показателей физико-механических свойств.

Как показывают данные таблицы 1, процентное содержание составных частей получаемых материалов оказывает существенное влияние на органолептическую оценку их качества. Содержание исходных компонентов по весу 50×50 – в большинстве случаев не даёт необходимого положительного эффекта. С увеличением содержания плавких отходов до 60 % материал приобретает лучший внешний вид и большую гибкость. Для установления оптимальной рецептуры композиционных материалов необходимо проведение ряда дополнительных исследований. Возможно, для придания материалам большей эластичности в состав композиционных материалов следует добавлять пластификатор.

Таблица 1

Рецептура смесей и органолептическая оценка качества композиционных материалов

Содержание смеси	Количество весовых частей в %	Органолептическая оценка качества материалов
Измельчённая хром-стружка	50	Качество допустимое
Измельчённый полиуретан	50	
Измельчённая хром-стружка	50	Качество допустимое
Измельчённый подошвенный термоэластопласт	50	
Измельчённая хром-стружка	50	Материал ломкий, низкого качества
Измельчённый поливинилхлорид	50	
Измельчённая хром-стружка	40	Качество хорошее, похож на кожволон
Измельчённый полиуретан	60	
Измельчённая хром-стружка	40	Качество хорошее, близкое к кожеподобным материалам
Измельчённый термоэластопласт	60	
Измельчённая хром-стружка	40	Качество хорошее, более жёсткий материал
Измельчённый поливинилхлорид	60	

Для полученных экспериментальных материалов осуществлялась оценка их физико-механических и эксплуатационных свойств по показателям: прочность при растяжении (σ, кн/мм^2), относительное разрывное удлинение ($\varepsilon_{раз}$, %), истираемость (ΔV, мм^3), устойчивость к многократным изгибам и др., значения которых представлены в таблице 2.

Свойства материалов при растяжении определялись по стандартной методике на разрывной машине РТ-250-М. Результаты испытаний композиционных материалов сравнивались с показателями свойств «кожволона-Т», образцы которого брались в качестве контрольных. На основании полученных экспериментальных данных строились графики зависимости «нагрузка – деформация» исследованных образцов, представленные на рисунке 1.

Таблица 2

Свойства полученных композиционных материалов

Вид материала	Толщина, мм	Твёрдость (усл.ед.)	σ, кн/мм^2	$\varepsilon_{раз}$, %	Истираемость, ΔVмм^3	Устойчивость к многократным изгибам, Nц
1. Хром-стружка + полиуретан 50:50 в.ч.	3,7	85	0,01	48	64,8	1500
2. Хром-стружка + термоэластопласт 50:50 в.ч.	3,4	66	0,002	174	75,0	800
3. Хром-стружка + поливинилхлорид 50:50 в.ч.	4,2	84	0,009	70	79,0	1400
4. Хром-стружка+ полиуретан 40:60 в.ч.	3,8	83	0,011	102	59,9	6800
5. Хром-стружка+ термоэластопласт 40:60 в.ч.	3,9	72	0,009	196	54,5	8300
6. Хром-стружка+ поливинилхлорид 40:60 в.ч.	4,1	87	0,016	98	68,4	5450
7. Кожволон-Т	3,5	86	0,012	210	36,9	>10000

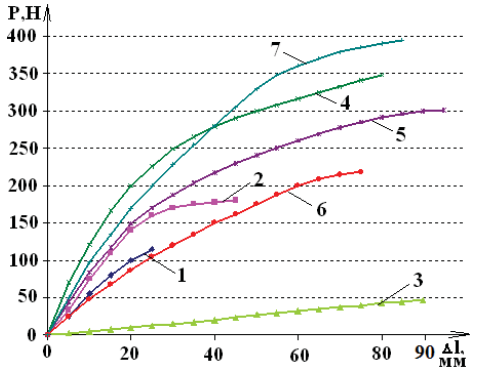

Рис. 1. Графики зависимости «нагрузка – деформация» при растяжении композиционных материалов из отходов кожевенного производства в сочетании с плавкими полимерами:
1 – полиуретаном (50:50 в .ч); 2 – ПВХ (50:50 в .ч); 3 – ТЭП (50:50 в .ч); 4 – полиуретаном (60:40 в .ч); 5 – ТЭП (60:40 в .ч); 6 – ПВХ (60:40 в .ч); 7 – кожволон

Из анализа кривых зависимости видно, что образцы 1, 2 и 3 имеют свойства намного ниже, чем у кожволона (кривая – 7). Кривые 4, 5 и 6 приближаются к кривой растяжения кожволона, что свидетельствует о том, что с увеличением процентного содержания плавких полимеров при изготовлении материалов их свойства улучшаются и приближаются к свойствам обувного подошвенного материала «кожволон-Т».

Твёрдость материалов измерялась в пяти точках образца размерами 50×50 мм твердомером ТМ-2. Среднее значение показателя заносилось в таблицу 2. Из анализа показателей видно, что по твёрдости полученные материалы близки к «кожволону-Т». Наименьшей твёрдостью обладает материал, изготовленный из отходов хромовой стружки + термоэластопласт в соотношении 50 : 50 весовых частей соответственно. Наиболее твёрдым является композиционный материал с рецептурой 40 весовых частей кожевенных отходов + 60 весовых частей поливинилхлорида.

Истираемость материалов проверялась на приборе МИР-40 по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 23509–79 (ИСО 4649-95) [3]. Сопротивление истиранию образцов оценивалось по потере веса образцов при одинаковом количестве циклов истирания. Как показали результаты испытаний, истираемость образцов уменьшается с увеличением содержания плавких полимеров.

Испытания материалов на устойчивость к многократному изгибу проводились на приборе, разработанном в УО «ВГТУ», при изгибе образцов до 15° (рис. 2). Как следует из данных таблицы 2, образцы, имеющие 50 весовых частей отходов кож и 50 весовых частей полимера, неустойчивы к многократным изгибам. Образцы с содержанием кожевенных отходов 40 весовых частей и 60 весовых частей полимера более устойчивы к многократным изгибам и приближаются по свойствам к «кожволону-Т».

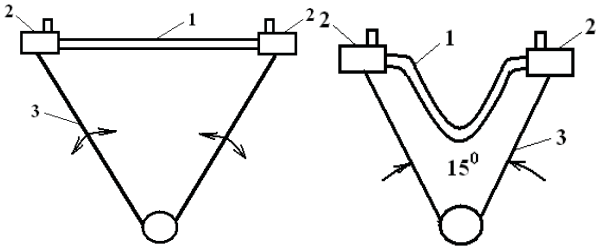

Рис. 2. Схема изгиба образцов на приборе УО «ВГТУ»:
1 – образец материала; 2 – зажимы; 3 – подвижные пластины

Таким образом, результаты проведённых испытаний показали, что по большинству показателей физико-механических свойств полученные композиционные материалы уступают традиционно используемому в обувной промышленности кожволону, однако могут применяться в качестве материалов низа для отдельных видов лёгкой обуви (детская, домашняя и т.п.). Для получения материалов с более высокими качественными характеристиками целесообразно продолжение исследований по оптимизации рецептуры материалов, а также режимов их переработки и прессования.

Список литературы

1. Смелков В.К., Томашева Р.Н. Количественный анализ отходов, образующихся на кожевенных предприятиях Республики Беларусь // С наукой в будущее: материалы междунар. науч.-практ. конф. высших и средних спец. учеб. заведений, г. Барановичи, 18 мая 2012 г. – Барановичи, 2012. – С. 153–156.

2. Смелков В.К., Томашева Р.Н. Исследование возможных направлений переработки отходов кожевенного производства // Материалы докладов 45 Республиканской науч.-технич. конф. преподавателей и студентов, посвящ. Году книги / УО «ВГТУ». – Витебск, 2012. – С. 410–412.

3. ГОСТ 23509–79 (ИСО 4649–95) Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности. – Введ. 1982–01–01; введён впервые / Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Минск: Изд-во стандартов, 2001. – 9 с.

УДК 685.34.035.5

Т.И. Гурьянова, И.Н. Антимонова, Е.И. Акопова

РАСПОЗНАВАНИЕ НАТУРАЛЬНОЙ КОЖИ И КОЖЕПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В последнее время производство искусственной кожи (кожеподобного материала) всё больше совершенствуется и её очень трудно отличить от натуральной кожи, особенно непросвещённому в таких вопросах потребителю. Но, как известно, искусственная кожа (или кожзаменитель) менее долговечна, менее экологична и, соответственно, стоимость её намного ниже. Поэтому задача быстрого и точного определения натуральности кожи является весьма актуальной задачей для таможенных органов, органов сертификации и метрологии, оптовых покупателей и рядовых потребителей. Актуальной задачей сегодняшнего дня является быстрый и надёжный способ распознавания натуральной кожи от кожеподобных материалов.

Натуральные кожи классифицируются в зависимости от назначения, вида сырья, способа дубления, конфигурации и т.д., они имеют уникальную, невоспроизводимую искусственно волокнистую структуру дермы шкуры животного, которая заключается в бесконечной структуре взаимнопереплетающихся коллагеновых волокон. В качестве волокнистой массы при изготовлении искусственных кож используют ткани, трикотаж, бумагу и различные нетканые материалы из натуральных, искусственных и синтетических волокон. Свойства мягких искусственных кож в значительной степени определяются этим важным элементом конструкции: от материала основы зависят такие качества готовых кож, как прочность, растяжимость в различных направлениях, способность драпироваться и т.д. Для придания большей прочности и плотности волокнистые основы пропитывают полимерными композициями. Затем на поверхность волокнистой основы покрытие из расплавов, растворов и дисперсий полимеров, используя при этом различные технологические методы и оборудование. В качестве методов окончательной отделки используют различные приёмы: шлифовка, мятьё, тиснение, нанесение лакового или матирующего слоя, нанесение печатного рисунка и т.д. Готовый материал может имитировать фактуру ткани, натуральной кожи и замши, существуют многоцветные кожи и изменяющие свой цвет – т.н. «хамелеоны», кожи цвета «металлик», «перламутр», кожи с голографическим эффектом и др.

Промежуточным вариантом между натуральной и искусственной кожей является так называемая прессованная (или композиционная) кожа – материал, вырабатываемый под давлением из отходов производства натуральной кожи: обрезков и лоскута, хромовой кожевенной стружки и пыли. В прессованной коже также имеются связующие вещества, которые могут быть изготовлены из любого синтетического материала: полиэфира, полиамида, полиуретана, поливинилхлорида, полиэтилена и других полимеров. При нагревании они расплавляются и склеивают все «частички» воедино.

Натуральные кожи, имеющие бесконечно переплетающиеся коллагеновые волокна, не способны растворяться (без гидролиза волокон) ни в каких органических и неорганических растворителях. В настоящее время известны способы растворения коллагена: в 1М растворе уксусной кислоты после многочасовой щёлочно-солевой обработки, хотя этот метод обеспечивает растворение только недублённого коллагена; в 15%-ном растворе серной кислоты при 100 ºС в течение 24 часов, но при этом происходит не растворение коллагена, а его полный гидролиз до низкомолекулярных соединений. Известен способ распознавания натуральной кожи при её сжигании, однако данный способ характеризуется низкой точностью, так как современная искусственная кожа обугливается точно так же, как натуральная. Причём существуют методики производства состава, придающего искусственной коже запах натуральной.

Поэтому актуальной задачей является разработка точного и надёжного способа распознавания натуральной кожи и кожеподобных материалов.

На первом этапе был проведён органолептический анализ испытуемых образцов: рассмотрение лицевой поверхности и мереи материалов, рассмотрение среза образцов, органолептическое определение упругопластических свойств, проведение тактильных исследований и др.

На втором этапе проводили микроскопический анализ структуры материала, определяющий наличие или отсутствие волокнистой структуры образцов.

На третьем этапе проводят химический анализ испытуемых образцов кожи или кожеподобных материалов, заключающийся в растворении образцов в выбранном органическом растворителе. Растворение осуществляется при температуре кипения растворителя в течение 20–30 минут. При полном растворении образца его идентифицируют как кожеподобный материал, если образец не растворился – как натуральную кожу.

Предложенный способ прост в исполнении, позволяет надёжно и однозначно распознавать натуральную кожу и может быть использован в любой химической лаборатории со стандартным набором оборудования.