Содержание:

Введение

1. Общее о процессе дубления

2. Дубление овчинного сырья

2.1 Хромое дубление

2.2 Примеры обработки

3. Дубление пушно-мехового сырья

3.1 Алюминиевые дубители

3.2 Альдегидные дубители

3.3 Примеры обработки

4. Додубливание и нейтрализация

4.1 Додубливание

4.2 Примеры обработки

5. Нейтрализация

5.1 Примеры обработки

6. Отходы процесса дубления

Заключение

Список используемой литературы

Введение

Дубление – один из важных процессов обработки шкур с помощью специальных дубителей. Дубление заключается во введение дубящих веществ в структуру дермы или волоса и во взаимодействии их с функциональными группами молекулярных цепей белка, заканчивающемся образованием устойчивых дополнительных поперечных связей. В кожевенном производстве этот процесс коренным образом изменяет свойства дермы, превращая ее в выдубленную кожу, а меховом преобразует свойства, как дермы, так и частично волоса. Изменение свойств кожи и меха в результате дубления определяет поведение кожи и меха в процессах отделки, а также при выработке и эксплуатации изделий их них. Целью дубления является получение таких свойств кожи и меха, которые обуславливали бы их пригодность для производства обуви, одежды, технических изделий.

Особенностью структуры дубленых кожи и меха по сравнению со структурой голья или шкуры является повышенная степень разделения волокон, приобретенная в подготовительных операциях и фиксируемая в процессе дубления. Степенью разделения волокон определяется ряд основных физико-механических свойств кожи и меха: предел прочности при растяжении, сопротивление сжатию, тягучесть, твердость, упругость и т.д. Взаимодействие разнообразных по химическому строению дубящих веществ с функциональными группами белков может происходить благодаря образованию как электровалентных и водородных, так и более прочных ковалентных связей.

Процесс дубления можно рассматривать как сложное явление, состоящее из более простых взаимосвязанных процессов, протекающих как последовательно, так и одновременно. Дубление начинается с проникания дубящих соединений в структуру коллагена по капиллярам и диффузии этих соединений из капилляров к центрам непосредственного реагирования. Первоначально между дубящими соединениями и коллагеном происходит адсорбционное связывание. Взаимная связь этих процессов заключается в том, что каждый последующий процесс обуславливается предыдущим, и наоборот. Дубление приводит к упрочнению пространственной структуры коллагена вследствие образования поперечных связей («сшивок») дубящими веществами между молекулярными цепями белковой структуры. Как известно, коллаген имеет пространственную сетчатую структуру с небольшим количеством поперечных связей; дубление ведет к образованию новых, более устойчивых поперечных связей. Прочность этих связей зависит от природы дубящих соединений и вида дубления.

Образованием прочных поперечных связей объясняют повышенную устойчивость коллагена к действию ферментов, различных гидролизующих агентов, уменьшение набухания, увеличение прочности при растяжении обводненной дермы, повышение температуры сваривания и других свойств дермы. Наличие в составе белков и дубящих веществ разнообразных функциональных групп приводит к образованию связей различной природы и прочности.

В настоящее время в технологии обработки пушнины используется преимущественно бесхромовое дубление с применением соединений алюминия (алюмоаммонийные и алюмокалиевые квасцы) и небольших количеств альдегидов. В производстве овчины применяется хромовое дубление, так как соединения хрома позволяют получить достаточную высокую термостойкость при сохранении мягкости и пластичности полуфабриката.

В результате процесса дубления повышается устойчивость кожевой ткани к воздействию неблагоприятных внешних факторов, в первую очередь, температуры и влаги. Дубление сопровождается повышением температуры сваривания коллагена, поэтому степень продубленности обычно проверяют по температуре сваривания кожевой ткани.

1. Общее о процессе дубления

Для резкого изменения химических и физико-механических свойств белков достаточно образования небольшого количества поперечных связей. Повышение температуры сваривания дермы в результате дубления является основным критерием окончания процесса и доказательством образования новых поперечных связей в структуре коллагена. Чем больше поперечных связей образуется, тем выше температура сваривания, что видно из табл. 1.

Таблица 1. Влияние количества дубящих веществ на температуру сваривания коллагена

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Коллаген | Содержание дубителя в коллагене, % | Температура сваривания, |
| До дубления | - | 60,5 |
| После дубления | | |
| Таннидами | 10,57 | 86,8 |
| Формальдегидами | 0,08 | 77,4 |
|  | 0,28 | 82,0 |
|  | 0,44 | 87,0 |
| Соединениями хрома | 0,88 | 79,0 |
|  | 3,0 | 98,2 |
|  | 10,0 | 110,1 |

Из данных в таблице вытекает, что чем больше содержание дубящих веществ в структуре коллагена, тем больше образуется поперечных связей между молекулярными цепями, вследствие этого большому содержанию дубящих веществ в коллагене соответствует и более высокая температура сваривания. Однако после достижения определенного максимума температура сваривания начинает снижаться по мере дальнейшего отложения дубителя на волокне. Избыточное количество дубителя оказывает гидротропное действие и тем самым вызывает снижение температуры сваривания.

Введение дубящих веществ в структуру коллагена обуславливает его устойчивость к действию ферментов. Некоторые дубители не реагируют с пептидными группами коллагена, но повышают его ферментативную устойчивость. Следовательно, причина состоит не только в том, что пептидные группы блокированы дубящими веществами, но и в том, что образовались прочные поперечные связи. Например, сопротивление кератина действию ферментов объясняется существованием стабилизирующих дисульфидных связей и наличием прочных поперечных связей между смежными молекулярными цепями структуры коллагена.

Таблица 2. Влияние дубления на растворение коллагена ферментами

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Коллаген | Количество, % коллагена растворенного | | |
| трипсином  (рН=5,9) | папаином  (рН=8) | пепсином  (рН=1) |
| До дубления | 73 | 85 | 79 |
| После дубления | | | |
| Таннидами | 25 | 24 | 12 |
| Формальдегидами | 11 | 1 | - |
| Соединениями хрома | 2 | 4 | - |

Из этих данных следует, что хромовое дубление придает коллагену полную устойчивость к действию ферментов. Сопротивление разрушению ферментов соответствует температурной устойчивости.

Недубленый, но полностью обводненный коллаген имеет в своей структуре воду гидратации, прочно связанную с активными группами коллагена, и воду набухания, распределенную между элементами структуры белка. В отличие от недубленого в дубленом коллагене незначительно уменьшается количество воды гидратации. Количество воды набухания уменьшается резко.

Таблица 3. Данные о влиянии дубления на количество воды набухания в дерме

|  |  |
| --- | --- |
| Дерма | Содержание воды набухания, % |
| До дубления | 101 |
| После дубления | |
| Соединениями хрома | 40,3 |
| Таннидами | 19,2 |

Значительное уменьшение влаги набухания в дерме наиболее полно характеризует эффективность дубления.

В производстве меха дубящие вещества проникают не только в дерму, но и в волос, состоящий из белка кератина, он отличается большим содержанием цистина. Молекулярные цепи кератина, кроме поперечных связей, соединены короткой дисульфидной ковалентной связью благодаря значительному содержанию в кератине цистина. Дисульфидные связи обеспечивают кератину устойчивость к различным воздействиям, в том числе и проникновению дубящих веществ.

В производстве меха при дублении дубящие соединения связываются с коллагеном дермы и с кератином волоса, но количество связанных ими дубящих резко различается. Так, например, при дублении меховых шкурок соединениями хрома было обнаружено меньшее связывание дубящих соединений хрома с кератином, чем с коллагеном дермы.

В результате взаимодействия дубящих веществ с функциональными группами белков дермы и волоса последние претерпевают изменения:

- повышается температура сваривания;

- уменьшаются усадка объема, площади;

- увеличивается пористость кожи или меха после сушки;

- уменьшается набухание дермы в воде;

- увеличивается предел прочности при растяжении кожи в обводненном состоянии;

- повышается устойчивость дермы к действию ферментов различных гидролизующих агентов;

- уменьшается склеиваемость элементов микроструктуры дермы;

- увеличиваются упругие свойства дермы;

- повышается упругость и снижается смачиваемость волоса.

Процесс дубления правильно будет характеризовать двумя основными показателями:

1) интенсивностью образования дополнительных связей в структуре коллагена, которая характеризуется повышением температуры сваривания;

2) формированием объема дермы, характеризующимся фиксацией пористости кожи при высыхании.

Из этого всего следует, что дубление – это взаимодействие с функциональными группами белка приникших в дерму или волос дубящих веществ, в результате которого образуются поперечные связи между смежными цепями его структуры, приводящие к необратимому изменению свойств дермы или волоса, и голье превращается в кожу.

2. Дубление овчинного сырья

В меховом производстве используют разные виды дубителей – хромовый дубитель, алюминиевые квасцы, альдегидные дубители. При этом для дубления овчинного сырья применяют только хромовый дубитель, так как соединения хрома позволяют получить достаточно высокую термостойкость при сохранении мягкости и пластичности полуфабриката. Эффективность дубления во многом зависит от равномерного распределения дубителя в структуре коллагена. Этому способствует, с одной стороны, хорошее разделение структуры в процессе пикелевания, а с другой – правильный выбор параметров дубления. На начальной стадии процесса необходимо обеспечить максимально благоприятные условия для диффузии дубителя во внутренние слои кожевой ткани, а к концу процесса – создать условия для его связывания с функциональными группами коллагена.

Таблица 4. Особенности применения неорганических дубителей

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Показатели | Хром | Алюминий |
| 1 | Степень окисления | III | III |
| 2 | Координационное число | 6 | 6 |
| 3 | Особенности гидролиза | наибольшая константа лишь 1 реакции гидролиза | константа гидролиза во всех трех реакциях близки между собой |
| 4 | рН раствора | 3,3-3,5 | 3,8-4,0 |
| 5 | рН, при котором образуются соответственные гидроксид | 4,8-5,0 | свыше 4,0 |
| 6 | Характер комплексов | Преимущественно катионные | - |
| 7 | Число атомов металлов в многоядерных соединений | 4-5 | 2-3 |
| 8 | Молекулярная масса дубящих соединений | 796-947 | - |
| 9 | Маскирующие добавки | формиат, фтолат, ионы | тартрат, цитрат, ионы |
| 10 | Функциональные группы коллагена, с которым взаимодействует дубитель | карбоксильная группа остатков аспарагиновой и глутаминовой кислот; связи бифункциональные | карбоксильная группа остатков аспарагиновой и глутаминовой кислот, связи монофункциональные |
| 11 | Характер связи дубителя с белком | координационные, электровалентные, возможны водородные | электровалентные |
| 12 | Максимальная температура сваривания дермы | 110-120 | 75-85 |

2.1 Хромое дубление

Впервые дубление соединениями хрома было применено в 1858г. Ф. Кнаппом, а практически освоено в 1884г. Процесс дубления совершается путем обработки кожевой ткани меховых шкурок раствором дубящих соединений хрома, которые представляют собой порошок или гранулы зеленого цвета. Для дубления применяют барабан ил баркас, процесс начинается с диффузии соединений в структуру дермы и волоса. Первоначально диффузия протекает по капиллярам, из них соединения хрома диффундируют к центрам реагирования и связываются с функциональными группами белка.

Исходные соли хрома, применяемые для приготовления дубящих соединений, получают из хромого железняка – хромита. Хромистый железняк представляет собой соединение оксида железа (II) и оксида хрома Cr (III). Для кожевенного и мехового производства интерес представляют соли хрома (III) и хрома (VI). Из них соли хрома (III) используются как дубители, а соли хрома (VI) – как исходный продукт для приготовления дубящих веществ. Соли хрома (III) обладают резко выраженной способностью образовывать комплексные соединения. Хрома (III) во всех растворимых соединениях находится в составе комплексного иона.

Комплексные соединения хрома бывают весьма разнообразными, т.к. в состав внутренней сферы могут входить и ионы, и нейтральные молекулы, и те и другие вместе. Группы, не входящие в состав самого комплексного иона и лишь нейтрализующие его заряд, считают находящимися во внешней координационной сфере. Для Cr (III) характерна координация азот- и кислородсодержащих лигандов, с которыми он образует прочные ковалентные связи.

В дубящих соединениях в непосредственной связи с атомом хрома, наряду с молекулами воды и группами , часто находятся кислотные остатки: , , , , и др., которые входят в состав комплекса в виде ионов. Общее число молекул или ионов (лиганд), образующих внутреннюю сферу хрома, называется его координационным числом. Для хрома координационное число =6. Комплексные соединения, имеющие во внутренней сфере одинаковые молекулы или ионы, называются однородными. Комплексные соединения, имеющие во внутренней сфере различные ионы или молекулы, называются неоднородными.

Хромовые дубители могут в водных растворах видоизменяться, большинство соединений хрома склонны к гидролизу, при этом группа  внедряется в комплекс, вытесняя молекулу воды. В растворе комплекса хрома лиганды могут укрупняться за счет реакций конденсации и полимеризации. Процесс конденсации сопровождается заменой молекулы воды в сфере комплекса гидроксильной группой – олификация, а образующиеся при этом соединения – ол-соединения, они в свою очередь могут во времени претерпевать дальнейшие изменения, при которых  группа выделяет ион Н и ол-соединения переходят в оксо-соединения, что сопровождается снижением рН раствора, а процесс называется старением.

 - катионный однородный комплекс

 - катионный неоднородный комплекс

 - анионный неоднородный комплекс

Т.к. только основные соединения хрома обладают дубящей способностью, важной характеристикой дубящих соединений является его основность, которая выражается в процентах, характеризуется числом связанных с атомом Cr групп , отнесенных к степени окисления хрома.

Для соединения  основность равна 1/3\*100=33,3%

Степень окисления комплекса = Число групп, связанных с хромом/ Степень окисления хрома\*100 = 100- Число молей кислоты, связанной с хромом/ Степень окисления хрома\*100

Число основности = 100- Количество свободной и связанной с хромом кислоты/ Степень окисления хрома\*100

В практике дубления используют хромовые дубители различной основностью. Для дубления в меховом производстве используют хромовые дубители с основностью 33% (до 38-42% - для дубления овчины), а для дубления пушных шкурок используют соединения с более низкой основностью – 5-10%, 10-15%

Дубление с соединениями хрома приводит к образованию прочных связей атомов хрома с коллагеном. Связывание соединений хрома происходит по и  группами коллагена, находящихся в боковых цепях. Хотя могут происходить связывания и по группам и, при этом образуются ионные, координационные и водородные связи. Ионные связи образуются между противоположно заряженными карбоксильными и аминными группами белка с катионными и анионными комплексами хрома. Координационные связи образуются за счет вхождения во внутреннюю сферу комплекса ионизированных СООН групп неионизированных групп  или . Это наиболее прочные связи, которые обеспечивают необратимое связывание дубителя с коллагеном. Водородные связи

Прониканию дубителя способствуют невысокая температура, рН раствора ниже 3,5, отрицательный заряд частиц дубителя и невысокая основность. Связывание дубящих соединений хрома с коллагеном улучшается при повышении температуры раствора, при рН в интервале 3,8-3,9 с переходом анионных комплексов дубителя в катионные и при повышении основности.

В соответствии с этим дубление целесообразно начинать при температуре 35°С. Предварительное пикелевание создает в структуре кожевой ткани благоприятное значение рН для диффузии дубителя во внутренние слои. Для обеспечения необходимого знака заряда дубящих частиц рекомендуется давать дубитель в сухом виде, без предварительного растворения, так как в этом случае комплексы являются анионными. По мере нахождения дубителя в растворе происходит постепенная перезарядка частиц из анионных в катионные. При обработке овчины требуется высокая степень продубленности полуфабриката, обеспечивающая необходимую гигротермическую устойчивость и прочность кожевой ткани при сохранении мягкости. Поэтому дубление ведут при высоком расходе соединений хрома –13-20 г/л в пересчете на .

Компания «Lowenstein» предлагает для дубления вспомогательные материалы:

Lowatan CR – хромсодержащий конденсационный продукт фенольных и сульфокислот, который способствует выбираемости хрома из ванны. Его применение совместно с хромом увеличивает степень продубленности, снижает треск лицевого слоя и слегка наполняет кожевую ткань, а также улучшает ее шлифуемость.

Lowatan ТА – материал для дубления, представляющий собой безводный раствор органической кислоты и специальных добавок, который обеспечивает более равномерную выбираемость хрома в дублении, способствует сохранению мягкости и пластичности кожевой ткани.

Рекомендуется дозировка дубителя совместно с Lowatan CR в два приема с использованием низкоосновного (33%) продукта на первой стадии. В целях обеспечения максимальной мягкости кожевой ткани и сохранения прочности лицевого слоя для повышения основности используют материал Tanning Assist B, благодаря буферным свойствам которого обеспечивается плавное повышение рН раствора, что способствует равномерной фиксации дубителя в структуре кожевой ткани. При этом в основном дублении не следует поднимать значение рН выше 3,6-3,7, это позволит максимально сохранить мягкость, пластичность и площадь полуфабриката. Данные параметры дубления обеспечивают термостойкость кожевой ткани не менее 80°С.В додубливании, осуществляемым обычно после обезжиривания кожевой ткани, конечный рН раствора может быть доведен до 3,9-4. В этих условиях существенно возрастает склонность соединений хрома к фиксации, что способствует достижению термостойкости выше 90°С.

Дубление овчины обычно совмещают с процессом жирования. Введение жира в структуру кожевой ткани необходимо для предотвращения склеивания волокон в дальнейшей сушке, а также для придания полуфабрикату таких важных свойств, как мягкость, пластичность, драпируемость. В настоящее время для эмульсионного жирования, то есть введения жира на стадии жидкостных процессов, применяются самоэмульгирующиеся жирующие материалы. Они представляют собой смесь модифицированных природных и (или) синтетических жиров с добавлением различных эмульгаторов. Эмульгаторы обеспечивают стабильность эмульсии в необходимых пределах и соответствующий знак заряда. Эффективность жирования во многом зависит от глубины проникания жировой эмульсии в структуру полуфабриката. На стадии дубления доступность структурных элементов обеспечивается, с одной стороны, предшествующей подготовкой кожевой ткани, то есть степенью разрыхления элементов структуры, а с другой – характером применяемых эмульсий. Жирующие материалы, используемые на стадии дубления, должны давать эмульсии, устойчивые в среде электролитов, соединений хрома и при низких значениях рН. Они должны легко проникать до глубины структуры коллагена, а в дальнейшем, после расслаивания эмульсии в структуре полуфабриката, иметь способность связываться с функциональными группами белка. Очень важно, чтобы в ходе эмульсионного жирования и в последующих обработках не происходило оседания жирующих материалов на волосе. Весь этот сложный комплекс требований невозможно объединить в одном продукте. Поэтому обычно применяют смесь различных жиров. Одни из компонентов этой смеси способны прочно связываться с волокном, другие обеспечивают хорошую проникающую способность, третьи - улучшают стабильность эмульсии и т.п.

Компания «Lowenstein» рекомендует использовать в дублении овчины композицию материалов Tanning Oil G, Lowenol LFB и Lowenol EML. Совместное применение данных продуктов обеспечивает получение мягкой кожевой ткани с прочным лицевым слоем и чистым волосяным покровом. Учитывая разную эмульгируемость отдельных компонентов композиции, перед употреблением необходимо тщательно перемешать все три материала и добавить 2-3-кратное количество воды при температуре 60°С до получения однородной эмульсии.

Схема дубления меховой овчины:

К качеству кожевой ткани мехового велюра предъявляются особые требования с очки зрения мягкости и грифа. Как показывает опыт, указанные свойства не могут быть достигнуты при введении жира только на стадии дубления, даже при существенном увеличении дозировки жирующих материалов. Более эффективным является жирование, осуществляемое постепенно, на разных этапах обработки. Поэтому в технологии велюра предусматривается дополнительное жирование после дубления, а также введение жира на стадии крашения кожевой ткани. Жирование в отдельной ванне осуществляется при повышенной температуре (45-50°С) после предварительной нейтрализации полуфабриката смесью формиата и бикарбоната натрия. В этих условиях могут быть использованы жиры с несколько меньшей устойчивостью к действию электролитов, но дающие лучший жирующих эффект. Хорошие результаты дает жирование смесью Lowenol EML и Lowenol LFB, обеспечивающее мягкий шелковистый гриф без признаков осаленности кожевой ткани.

2.2 Примеры обработок

Схема дубления меховой овчины:

На 1 литр, t=35ºС, на ночь

60 г - NaCl

Загрузка шкур:

Через 30 мин:

6,5 г - Хромовый дубитель 33% основности, в сухом виде

1,5 г - LOWATAN CR

1 г - TANNING OIL G

2 г - LOWENOL EML

2 г - LOWENOL LFB

Жиры смешать вместе, добавить 2-3-кратное количество воды t~60°C при тщательном перемешивании, до получения однородной эмульсии.

Через 1 час вращения:

6,5 г - Хромовый дубитель 33% основности, в сухом виде

1,5 г - LOWATAN CR

1 час вращения, 2 часа покой, добавить:

2 г - TANNING ASSIST B

Оставить на ночь.

Утром:

0,5 г - 

0,5 г - HCOONa

1 час вращения, контроль рН=3,7-3,8

В случае если рН< 3,7, добавлять смесь формиата и бикарбоната до достижения заданного значения.

Через 3 часа:

Сток, пролежка до утра.

Схема дубления австралийской овчины:

ДУБЛЕНИЕ:

На 1 литр, t=35ºС, на ночь

50 г - NaCl

Загрузка шкур

Через 30 мин: рН=3,1-3,3

2 мл - LOWATAN TA

Через 30 мин:

6,5 г - Хромовый дубитель 33% основности, в сухом виде

2 г - LOWATAN CR

1 г - TANNING OIL G

4,5 г - LOWENOL EML

4,5 г - LOWENOL LFB

Жиры смешать вместе, добавить 2-3-кратное количество воды t~60ºC при тщательном перемешивании, до получения однородной эмульсии.

Через 1 час:

6,5 г - Хромовый дубитель 38% основности, в сухом виде

2 г - LOWATAN CR

Через 2 часа:

2 г - TANNING ASSIST B

Оставить на ночь.

Утром:

1 час вращения, контроль рН=3,7-3,8

В случае если рН< 3,7, добавлять смесь формиата и бикарбоната до достижения заданного значения.

Через 3 часа:

Сток, пролежка до утра

Схема дубления мехового велюра:

ДУБЛЕНИЕ:

На 1 литр, t=35°C, на ночь

60 г - NaCl

загрузка шкур:

Через 30 мин. вращения:

6,5 г - Хромовый дубитель 33% основности в сухом виде

1,5 г - LOWATAN CR

1 г - TANNING OIL G

4 г - LOWENOL LFB

4 г - LOWENOL EML

Жиры смешать вместе, добавить 2-3-кратное количество воды t~60°C и тщательно перемешать до получения однородной эмульсии.

Через 1 час вращения:

6,5 г - Хромовый дубитель 33% основности в сухом виде

1,5 г - LOWATAN CR

Через 2 часа:

2 г - TANNING ASSIST B

Через 1 час вращения, рН=3,2-3,4, добавить:

0,5 г - HCOОNa

0,5 г - NaHCO3

Через 1 час вращения: контроль рН=3,6

В случае если рН< 3,6, добавлять смесь формиата и бикарбоната до достижения заданного значения.

Оставить на ночь.

Сток, пролежка 2 суток

Используемые материалы:

Lowatan CR – хромсодержащий конденсационный продукт фенольных и сульфокислот, который способствует выбираемости хрома из ванны. Его применение совместно с хромом увеличивает степень продубленности, снижает треск лицевого слоя и слегка наполняет кожевую ткань, а также улучшает ее шлифуемость.

Lowatan ТА – материал для дубления, представляющий собой безводный раствор органической кислоты и специальных добавок, который обеспечивает более равномерную выбираемость хрома в дублении, способствует сохранению мягкости и пластичности кожевой ткани.

Композицию материалов Tanning Oil G, Lowenol LFB и Lowenol EML. Совместное применение данных продуктов обеспечивает получение мягкой кожевой ткани с прочным лицевым слоем и чистым волосяным покровом. Учитывая разную эмульгируемость отдельных компонентов композиции, перед употреблением необходимо тщательно перемешать все три материала и добавить 2-3-кратное количество воды при температуре 60°С до получения однородной эмульсии.

TANNING ASSIST B - смесь солей карбоновых кислот. Благодаря буферным свойствам, данный продукт обеспечивает стабильное значение рН в процессе дубления, что является необходимым условием равномерного распределения и фиксации дубителей в структуре кожевой ткани и достижения мягкости и пластичности шкурок. Расход Tanning Assist B составляет 1:10 по отношению к расходу алюминиевых квасцов)

TAN EZN - глутаровый альдегид, улучшает дубящий эффект при сохранении мягкости кожевой ткани и хорошей потяжки.

NaCl - поваренная соль

 - гидрокарбонат натрия

HCOONa - формиат натрия

3. Дубление пушно-мехового сырья

В настоящее время в технологии обработки пушнины используется преимущественно бесхромовое дубление с применением соединений алюминия и небольших количеств альдегидов. Это обусловлено, с одной стороны, экологическими соображениями, а с другой – все возрастающей популярностью процесса отбеливания шкурок, при котором наличие хрома в кожевой ткани недопустимо.

3.1 Алюминиевые дубители

Наиболее широкое применение в качестве дубящих соединений алюминия находят алюмоаммонийные и алюмокалиевые квасцы, общая формула , которые обеспечивают мягкую пластичную кожевую ткань, имеющую белый цвет. Алюминиевые дубители получают из глинозема, запасы которого в нашей стране имеются в больших количествах. Сами по себе они обладают очень слабым дубящим действием и потому применяются при концентрации в растворе не менее 40 г/л. В целях повышения термостойкости шкурок наряду с квасцами используются более высокоосновные формиаты алюминия, а также некоторые альдегидные дубители. При использовании формиатов алюминия расход квасцов может быть уменьшен до 25-30 г/л. Применение алюмоаммонийных квасцов обеспечивает получение легких, пористых, воздушных шкурок с прекрасными пластическими свойствами. Полная замена их другими алюминиевыми дубителями приводит к ухудшению органолептических свойств и получению излишне плоской кожевой ткани. Алюминиевые квасцы легко гидролизуются, при этом гидролиз солей алюминия, в отличие от гидролиза комплексных солей хрома, протекает сразу по 3-м стадиям. Алюмоаммонийные квасцы менее чувствительны к изменению рН по сравнению с алюмокалиевыми квасцами, поэтому при их использовании можно интенсивнее повышать основность, то есть обеспечить лучший дубящий эффект. Тем не менее, применение любых соединений алюминия в дублении требует осторожного повышения основности, без резких скачков рН – во избежание выпадения дубителя в осадок (при pH выше 4).

Алюминиевые дубители связываются в структуре дермы более слабыми химическими связями - водородного и ионного характера по сравнению с аналогичными комплексами хрома, может образовывать комплексные соединения, в которых степень окисления = 6. Использование алюминиевых дубителей, наряду с получение очень мягкой и пластичной тканью, требует тщательного соблюдения параметров процесса дубления, особенно рН. Вместе с тем, использование алюминиевых дубителей не обеспечивает высокой термостойкости кожевой ткани и слабые связи его с коллагеном в условиях повышенной влажности могут приводить к гидролизу дубителя, при этом дополнительно снижается температура сваривания, понижается рН, и в целом уменьшается прочность кожевой ткани. Из это следует – использование алюминиевых дубителей в конце процесса дубления рекомендовано применять добавки других дубителей: хромовых или альдегидных.

Параметры такого комбинированного дубления могут быть:

1. Ж.К. 7-25
2.  С
3. Продолжительность дубления 12-14ч. (с последующей пролежкой)
4. Концентрация дубителейрасход алюмокалиевых или алюмоаммонийных квасцов 35-40 г/л
5. Хромовый дубитель 15-20% основности – 2г/л или альдегидный дубитель – 2г/л.

Применение алюминиевых дубителей требует определенных условий хранения мехового полуфабриката и готовых меховых изделий (при влажности не более 65%).

3.2 Альдегидные дубители

Кроме неорганических дубителей (Cr, Al) в меховом производстве используют органические дубители альдегидного характера. Простейшим альдегидным дубителем является формальдегид, который, являясь токсичным материалом, в настоящее время в практике дубления не используется. Для дубления применяют менее токсичные полиальдегидные дубители, например, глутаровый альдегид – Tan EZN, представляет меньшую опасность, как для окружающей среды, так и для работников. Использование в дублении материала Tan EZN c концентрацией 2 г/л улучшает дубящий эффект при сохранении мягкости кожевой ткани и хорошей потяжки. Глутаровый альдегид придает волосяному покрову и кожевой такни меховых шкурок нежелательный желтоватых оттенок, поэтому применяется для дубления шкурок, которые подвергаются последующему крашению. Из отечественных альдегидных дубителей рекомендован Дубитель М.

Характеристика: композиция на основе полуацеталей спиртов, низкомолекулярных альдегидов и специальных добавок.

Вид: прозрачная жидкость от желтоватого до красно-коричневого цвета.

Свойства: рН 1% раствора в пределах 8,0-10,0 плотность при  1,025-10,35 , хорошо растворяется в воде, имеет слабый специфический запах.

Применение: в процессах дубления и додубливания меховых шкурок.

Примеры по использованию: дубление пушнины – 5,0-7,0 г/л, кролика – 7,0-10,0 г/л, додубливание перед кислотным крашением или отбеливанием – 10,0-15,0 г/л.

Срок хранения: 6 месяцев при температуре от  до в закрытой таре.

Примеры обработки с помощью Дубителя М:

- Пикелевание

ЖК-15, Т - , продолжительность -16-20ч.

Состав г/л: Хлорид натрия – 50,0

Гамма 2 – 1,0

Муравьиная кислота – 4,0-5,0

Молочная кислота – 4,0-6,0

- Пролежка

- Мездрение – строжка

- Тяжка

- Дубление – жирование

ЖК – 15, Т - , продолжительность -12ч.

Состав г/л: Хлорид натрия – 50,0

Гамма 1 – 1,0

Мехсинол – 3,0

Дубитель М – 9,0

Бикарбонат натрия – 1,5

- Пролежка

Продолжительность - 2-24ч.

- Солка – жирование

ЖК – 15, Т - , продолжительность - 6ч.

Состав г/л: Хлорид натрия – 20,0

Алюмокалиевые квасцы – 30,0

Мехсинол – 3,0

- Пролежка

Продолжительность - 2-4ч.

Додубливание перед кислотным крашением:

- Додубливание

Температура - , продолжительность – 14-16ч.

Состав г/л: Хлорид натрия – 20,0

Гамма 3 – 1,0

Через 10 мин Бикарбонат натрия – 1,0

Через 30 мин Дубитель М – 5,0

Через 1 час Дубитель М – 10,0

Додубливание проводят до температуры сваривания не выше .

- Пролежка

Продолжительность - 2-4ч.

Альдегидные дубители обеспечивают требуемую при обработки пушнины температуру сваривания, образуют с коллагеном прочные химические связи по аминогруппам. В последнее время использование альдегидных дубителей в меховом производстве значительно выросло за счет проведения различных вариантов отбеливание волосяного покрова, которое проходит с использованием окислителей и восстановителей. Это обусловлено тем, что альдегидные дубители образуют в структуре коллагена связи, устойчивые к действию окислителей и восстановителей. В то самое время как хромовые дубители раздубливаются при действии этих материалов. Если предполагается проведение отбеливания волосяного покрова, то при обработки изначально дубление следует проводить только альдегидным дубителем концентрацией до 10г/л.

3.3 Примеры обработок

Схема дубления шкурок норки:

ДУБЛЕНИЕ:

На 1 литр, t=34°С, на ночь

Вариант 1:

50 г - NaCl

45 г - Алюмоаммонийные квасцы

4 г - TANNING ASSIST

Растворить TANNING ASSIST B в небольшом количестве теплой воды и медленно добавить во вращающийся баркас, когда раствор станет прозрачным, добавить шкуры.

Через 1 час:

2 мл - TAN EZN (глутаровый альдегид)

Через 1 час:

3 г - LOWENOL EML

Вариант 2:

50 г - NaCl

20 г - Алюмоаммонийные квасцы

4 г - Триформиат алюминия

Через 1 час:

4 г - Триформиат алюминия

Через 2 часа:

2 мл - TAN EZN

Через 1 час:

НСООН до рН=3,4-3,5

Через 30 мин:

2 г - TANNING ASSIST B

Через 30 мин:

3 г - LOWENOL EML

Утром: вращение 30 мин, рН~3,65

Схема дубления шкурок песца и красной лисицы:

ДУБЛЕНИЕ:

На 1 литр, t=32°C, на ночь

50 г - NaCl

35 г - Алюмоаммонийные квасцы

3,5 г - TANNING ASSIST B

Растворить TANNING ASSIST B в небольшом количестве теплой воды и медленно добавить во вращающийся баркас, когда раствор станет прозрачным, добавить шкуры.

Через 2 часа:

1 г - LOWENOL EML

1 г - LOWENOL LFB

Через 1 час:

2 мл – MOUTOTAN

Утром - контроль рН~3,6, отжим 1 час.

Подсушка по коже.

Тяжка в ширину.

Схема дубления бобра:

ДУБЛЕНИЕ:

На 1 литр, на ночь, t=38° С

45 г - NaCl

40 г - Алюмоаммонийные квасцы

2 г - TANNING ASSIST B

Растворить TANNING ASSIST B в небольшом количестве теплой воды и медленно добавить во вращающийся баркас, когда раствор станет прозрачным, добавить шкуры.

Через 2 часа:

1 мл - TAN EZN

На следующее утро: контроль рН~3,6-3,7

Используемые материалы:

MOUTOTAN - хромсодержащий дубитель, создан на базе комплексов хрома с органическими соединениями. Благодаря этому он способен глубоко и равномерно проникать в структуру коллагена, оказывать более мягкое дубящее действие. Важным достоинством данного продукта является то, что он не сообщает нежелательного зеленоватого оттенка кожевой ткани и волосяному покрову, а потому может с успехом применяться при обработке светлых и белых шкурок.

НСООН - муравьиная кислота

NaCl - поваренная соль

При проведении процесса дубления с использованием различных видов дубителей необходимо точно соблюдать все параметры процесса, а окончание процесса контролируют по температуре сваривания кожевой ткани, которая регламентируется для каждого вида мехового полуфабриката. Например, для меховой овчины, для шубной овчины , для пушнины, выпускаемом в натуральном виде , песец 55°С, лисица красная 65°С, кролик 65°С, для крашенной .

4. Додубливание и нейтрализация

Для обеспечения высокого качества окраски при применении кислотных красителей важное значение имеет проведение специальных подготовительных процессов, к которым относят додубливание и нейтрализацию.

4.1 Додубливание

Додубливание перед кислотным крашением проводят с использованием хромовых дубителей для повышения термостойкости кожевой ткани меховых шкурок до температуры сваривания порядка . Это обусловлено необходимостью температуры самого процесса крашения . Додубливание хромовыми дубителями не ухудшают мягкость и пластичность кожевой ткани.

При обработки ценных видов пушнины наряду с традиционными хромовыми дубителями рекомендуется использовать Moutotan, обеспечивающий лучшую тяжку. Общий расход дубящих соединений хрома должен быть достаточным для достижения необходимой термостойкости. При этом повышение основности следует проводить до конечного рН раствора, не более 3,8 во избежание ухудшения пластических свойств кожевой ткани. После додубливания необходима пролежка шкурок не менее 12 часов – для более полного связывания соединений хрома в структуре коллагена. Многочисленные эксперименты показывают, что проведение пролежки способствует повышению температуры сваривания на 4-5 градусов и выравнивает степень продубленности различных топографических участков шкурок. Наоборот, отсутствие пролежки сопровождается недостаточной фиксацией дубителя в кожевой ткани, что может привести к снижению мягкости, потере пластичности и уменьшению размера шкурок в процессе крашения.

Некоторые особенности имеет обработка мутона на этой стадии. Данный вид полуфабриката направляется на крашения после глажения с применением формальдегида. Волосяной покров таких овчин содержит большое количество свободной кислоты и несвязанного формальдегида, которые должны быть по возможности скорее удалены. Поэтому сначала делается промывка шкур в растворе аммиака. Аммиак нейтрализует кислоту и переводит свободный формальдегид в уротропин, который затем удаляется в промывке. Расход аммиака зависит от количества кислотных и формалиновых обработок. Необходимо довести значение рН до нейтрального, при котором можно будет начинать додубливание.

4.2 Примеры обработок

Подготовка пушнины к кислотному крашению:

ДОДУБЛИВАНИЕ:

На 1литр, t=на ночь (по кожевой ткани)

40 г – NaCl

0,5 мл – WETTER HAC

Через 30 минут:

0,5-2 мл – HCOOH

Через 30 минут: контроль рН (не более 36,)

12 г – хромовый дубитель, дается в два приема в сухом виде с интервалом в 1 час

Через 3 часа:

5 мл – MOUTOTAN

Через 2 часа:

2-3 г - TANNING ASSIST B до рН=3,8-3,9

1 г – LOWENOL LFB

1 г - LOWENOL EML

1 г - TANNING OIL G

Перед употреблением жиры смешать вместе , добавить 2-3 кратное количество воды t=и тщательно перемещать до олучения однородной эмульсии.

На следующее утро: контроль рН=3,7-3,8, температура сваривания не менее 

Додубливание меховой овчины:

ДОДУБЛИВАНИЕ:

На 1литр, t=на ночь

0,5 мл - HCOOH

Через 30 минут:

8 г - хромовый дубитель в сухом виде 33% основности

Вращение 2 часа, покой 2 часа

2 г - TANNING ASSIST B

Через час: контроль рН=3,8, в случае более низкого рН добавит:

0,5-1 г - 

0,5-1 – HCOONa

До достижения рН=3,7-3,8

Додубливание ведут до температуры сваривания = 

Пролежка минимум 8 часов.

Додубливание мехового велюра:

ДОДУБЛИВАНИЕ:

На 1литр, t=на ночь

0,5 мл - WETTER HAC

8 г - хромовый дубитель в сухом виде 33% основности в сухом виде

Вращение 2 часа, покой 2 часа, добавить:

1 г – HCOONa

1 г - 

Через 1 час: контроль рН=3,7

В случае более низкого рН добавить:

0,5-1 г - 

0,5-1 г – HCOONa

До достижения рН=3,7-3,9

Додубливание ведут до температуры сваривания 

Пролежка минимум 8 часов.

5. Нейтрализация

После додубливания проводят в качестве дополнительной подготовки процесс нейтрализации и использованием щелочных реагентов: смесь аммиака и карбоната натрия с добавлением неиногенных ПАВ (Wetter HAC). Главная цель нейтрализации – уменьшение кислотности полуфабриката и создание условий для диффузии красителей внутрь волокон на начальной стадии крашения. При этом происходит удаление загрязнений и жира с поверхности волоса, его разволокнение, улучшение смачивания, что также способствует качественному крашению.

Проведение нейтрализации перед кислотным крашением способствует более глубокому прокрасу волоса по толщине, т.к. внутри структуры волоса на 1 этапе находятся положительно заряженные группы, с которыми стремится связаться анионы красителей. Особенно важна нейтрализация при подготовке к крашению сложными многокомпонентными системами, такими как красители Lowacene, используемыми для получения различных многоцветных эффектов на волосе. Отдельные красители, входящие в состав композиции, обладают разным сродством к волосяному покрову и разной степенью агрегирования в растворах, поэтому их способность поглощаться волосом, имеющим неоднородную структуру, различна. Результатом может явиться разнотон окраски остевого и пухового волоса. Щелочная нейтрализация делает структуру волоса более открытой и доступной, а поэтому равномерность окраски разных типов волос улучшается.

5.1 Примеры обработок

Нейтрализация меховой овчины:

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ:

На 1литр, t=, 40-60 минут

7-8 мл – аммиак 25%

Схема нейтрализации перед крашением каракуля:

На 1литр, t=, 1 час

1 г – HCOONa

1 г - 

6. Отходы процесса дубления

Сточные воды мехового производства представляют собой сложные гетерогенные многокомпонентные системы, относящиеся к группе высококонцентрированных и токсичных. Сточные воды образуются после проведения основных жидкостных процессов: отмока, золение, пикелевание, обезжиривание, дубление, крашение и др. В них содержатся химические материалы, как вносимые для проведения технологического процесса, так и образующиеся в результате переработки мехового сырья. Так, после обезжиривания шкур овчины сточные воды наряду с синтетическими поверхностно-активными веществами (СПАВ), формальдегидом содержат значительное количество жировых веществ - до 0,2%, а после обезжиривания свиных шкур до 0,5-0,8 %, считая от массы партии.

Вторая (по объёму сбрасываемых вод и токсичных загрязнений) стадия в меховом производстве - дубление. В отработавших дубильных растворах содержание взвешенных веществ может достигать от 6000 мг/л соединений хрома до 8000 мг/л по Сг2О3 при ХПК 1500…8000 мг О2/л и рН 3,5…5. Смешение дубильных стоков со стоками отмочно-зольных операций сокращает потребления реагентов для нейтрализации, но одновременно приводит к разбавлению сточных вод по содержанию хрома и возникновению проблемы очистки стоков от соединений хрома. Кроме того, учитывая высокую стоимость хромового дубителя, целесообразен поиск технических средств для повторного использования отработавших хромсодержащих растворов.

Проведённые сравнительные параллельные исследования процессов дубления на регенерированных отработавших и свежеприготовленных производственных дубильных растворах одних и тех же партий сырья показало, что качество продубленных шкур предлагаемым методом соответствует всем основным показателям технологического регламента производства.

При наличии взвешенных веществ в отработавших растворах и жиров предварительное удаление возможно путём адсорбции отходов мехового производства - стружкой. Эксперименты показали не только возможности выделения взвешенных веществ, но и частично растворённых органических веществ на 10…30%.

Разработанный метод позволяет повторно использовать хромовый дубитель без осаждения гидроксида хрома, приводит к сокращению затрат реагентов и резкому уменьшению сброса хрома со сточных вод.

При наличии жировых и взвешенных веществ в значительных количествах возможно использование каталитического метода обработки при температуре 50-70 градусах с введением 0,5-2 г/л Н2О2. При подобной обработке происходит чёткое разделение суспензий на три фазы: верхняя всплывающая фаза, жидкая фаза дубителя и быстрооседающий шлам взвешенных веществ. Жидкая фаза дубителя после корректирования состава может быть возвращена на стадию дубления, так как аналогична растворам.

Таким образом, приведённые исследования показали техническую возможность резкого сокращения сброса токсичных веществ меховыми производствами при использовании новых технологий и современных методов. Выяснено что применение технологических растворов решает не только экологические проблемы производства, но и экономически целесообразно.

Заключение

Дубление является одним из важнейших процессов в меховом производстве. Оно коренным образом меняет физико-химические и механические свойства кожевой ткани мехового полуфабриката. В ходе этого процесса дубящие вещества (дубители) проникают в структуру дермы и взаимодействуют с функциональными группами коллагена с образованием пространственной структуры. Благодаря этому дубление уменьшает усадку полуфабриката при последующей сушке, его деформируемость и степень набухания в воде, увеличивает пористость, упругость, устойчивость к различным химическим веществам, бактерий и ферментов. Но самым главным показателем дубления является существенное увеличение термостойкости полуфабриката, что позволяет вести дальнейшие процессы и операции при более высоких температурах и применять готовые меховые полуфабрикаты для изготовления изделий.

В настоящее время в меховой промышленности дубление овчинного сырья проводится с использованием только хромовых дубителей, что придает кожевой ткани полуфабриката необходимую мягкость, пластичность, термостойкость. Для дубления пушно-мехового сырья, по сравнению с овчинным, применяют смеси алюминиевых и альдегидных дубителей, с добавлением хромовых дубителей низкой основности. Такая обработка обеспечивает необходимую мягкость и пластичность полуфабриката. Отрицательные явления дубления – усадка шкур и появление резиностости. Оптимально вести процесс дубления с учетом существующих требований к качеству готовый продукции.

шкура дубление овчинный меховой

Список используемой литературы

1. Страхов И.П., Шестакова И.С., Куциди Д.А. и др. Химия и технология кожи и меха. Учебник для вузов - М.: Легкая индустрия, 1979г.

2. Jos.H.Lowenstein sons,inc. Основы выделки, крашения и отбеливания меха с химическими материалами компании «LOWENSTEIN» - Киров: ОАО «Кировоградская областная типография», 2008г.

3. Григорьев Б.С. Химические материалы и технологии обработки пушно - мехового и овчинно-шубного сырья. Справочное пособие ОАО «Научно-исследовательский институт меховой промышленности» - М.: ООО «Алькор Престиж», 2004г.

4. Зурабян К.М., Краснов Б.Я., Пустыльник Я.И. Материаловедение в производстве изделий легкой промышленности. Учебник для вузов – М. 2003г.

5. Чичварина Л.И. Лекции по дисциплине Технология кожи и меха. 5 курс I семестр РосЗИТЛП 17.11-02.12.2010г.

6. http://bse.sci-lib.com/article034059.html

7. http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1494.html

8. http://www.znaytovar.ru/new520.html