

доц. г-р КАЛИНА С. МУТАФЧИЕВА
доц. г-р ДИМИТРИНА К. ИВАНОВА

МАТЕРИАЛИ ЗА
КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВА

София, 2008 г.

**МАТЕРИАЛИ ЗА
КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВА**

Учебник

Второ издание

Доц. д-р КАЛИНА С. МУТАФЧИЕВА, автор

Доц. д-р ДИМИТРИНА К. ИВАНОВА, автор

Предпечатна подготовка – УКЦ при ХТМУ

Печат – УКЦ при ХТМУ

Издател – ХТМУ – София

ISBN 954-8954-17-6

С Ъ Д Ъ Р Ж А Н И Е

ВЪВЕДЕНИЕ	7
Ч а с т I	
МАТЕРИАЛИ ЗА	
КОЖАРСКОТО И КОЖУХАРСКОТО ПРОИЗВОДСТВА	9
ДЪБИЛНИ ВЕЩЕСТВА	9
Класификация на дъбилните вещества	9
Строеж и свойства на солите на тривалентния хром.....	10
Изменения във водните разтвори на	
хромови дъбилни съединения.....	14
Кондензация и полимеризация на	
основните хромови комплекси	16
Маскиране на хромовите комплекси.....	18
Методи за приготвяне на	
основни хромови разтвори за дъбене.....	21
Приготвяне на дъбилни разтвори чрез редукция.....	21
Приготвяне на хромови дъбилни разтвори чрез основяване	24
Прахообразни дъбилни препарати	24
Класификация на прахообразни дъбители	26
Технологична характеристика на	
хромовите дъбилни разтвори.....	28
Заряд на комплексните йони.....	32
Характеристика на прахообразни (маскирани)	
хромови дъбители	33
Органични дъбилни съединения. Класификация.....	34
Физикохимични свойства на разтворите на	
растителните дъбилни вещества (таниди)	34
Строеж и класификация на растителните дъбилни вещества	38
Хидролизиращи се растителни дъбилни вещества	39
Кондензирани растителни дъбилни вещества.....	43
Смесени растителни дъбилни вещества	47
Недъбилни вещества	49
Количествен анализ на растителните дъбилни вещества.....	53
Синтетични органични дъбители – синтани	54
Класификации и свойства	54
НАМАСЛЯВАЩИ ВЕЩЕСТВА ЗА	
КОЖАРСКАТА И КОЖУХАРСКАТА ПРОМИШЛЕННОСТИ	58
Строеж, свойства и показатели на намаляващите вещества	58
Видове намаляващи вещества.....	61
Технологична характеристика на	
основните намаляватели, използвани в практиката.....	61

СТРОЕЖ И СВОЙСТВА НА	
ПОВЪРХНОСТНОАКТИВНИТЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ)	67
Механизъм на действие	67
Класификация и кратка характеристика на	
отделните видове ПАВ – анионактивни, катионактивни, амфотерни,	
нейногенни	71
БАГРИЛА ЗА БАГРЕНЕ НА КОЖНАТА ТЪКАН	
И КОСМЕНАТА ПОКРИВКА	74
Багрила за багрене на кожата тъкан.	
Видове, строеж и свойства	74
Кисели багрила.....	74
Директни багрила	78
Основни багрила (катионни).....	79
Реактивни багрила	80
Кюпни багрила	80
Индигоидни кюпни багрила.....	81
Тиоиндигоидни багрила	82
Амфотерни багрила	82
Екологични изисквания към багрилата.....	83
Багрила за багрене на космената покривка.....	83
Окислителни багрила	83
Дисперсни багрила.....	85
Методи за изследване на багрилата	85
ФИЛМООБРАЗОВАТЕЛИ	87
Видове, строеж и свойства на филмообразователите.	
Фирмени материали за кожарската промишленост.....	87
Водоразтворими филмообразователи	87
Водонеразтворими филмообразователи	89
Методи за изследване на филмообразователи	94
СТРОЕЖ И СВОЙСТВА НА СПОМАГАТЕЛНИ	
МАТЕРИАЛИ ЗА ПРЕТИРАНЕ НА КОЖИ	95
Пигменти	95
Пластификатори.....	96
Диспергатори и емулгатори	97
Пеногасители.....	97
Пенетратори	98
ЧАСТ II	99
Материалознание на изделия от кожи -	
същност и развитие	99
Класификация на материалите за изделия от кожи.....	103
Контрол на качеството на материалите	
за изделия от кожи	106
Методи за определяне на показателите на качеството	108
Стандартизация	111
Видове стандарти.....	112

Изисквания към материалите за обувни и галантерийни изделия	113
Общи изисквания към материалите за изделия от кожи.....	113
Функционално-потребителски изисквания	114
Производствено-икономически изисквания	116
Технологични изисквания от гледна точка	
на разкрояването	116
Технологични изисквания от гледна точка на	
обработване на детайлите и тяхното съединяване.....	118
Технологични изисквания от гледна точка	
на формуването	119
Технологични изисквания от гледна точка на	
довършителните операции	120
Изисквания към материалите за галантерийните изделия.....	120
Свойства на основните материали за изделия от кожи	121
Физични свойства	122
Геометрични характеристики.....	122
Маса	123
Плътност и порестост.....	123
Проницаемост	125
Методи за определяне на паропроницаемост	127
Наелектризиране и електропроводност.....	129
Оптични свойства на материалите.....	129
Физикохимични свойства	131
Сорбция на водни пари	133
Показатели за оценка взаимодействието на	
материалите с водна пара	134
Показатели за оценка взаимодействието на	
материалите с вода (течна фаза)	136
Топлофизични свойства на материалите	
за изделия от кожи	138
Фактори, оказващи влияние върху стойностите на	
топлофизичните характеристики λ , α и R.....	139
Методи за определяне на теплофизичните свойства	141
Студоустойчивост	143
Физикомеханични свойства на материалите	143
Механични свойства на материалите при опън.....	144
Методи и апарати за полуциклово изпитване на	
материалите на опън	152
Видове показатели при	
полуциклово изпитване на едноосен опън	153
Механизъм на разрушаване на различните материали	157
Анизотропност на физикомеханичните свойства.....	158
Полуциклово изпитване на двуосен опън	159
Едноциклово изпитване на материалите за изделия от кожи.....	161
Устойчивост на натиск и твърдост	163
Огъване на материалите.....	165
Формоустойчивост	167
Многоциклови характеристики на материалите	
за изделия от кожи.....	168
Износоустойчивост на материалите	171
Видове материали за изделия от кожи	
Естествени кожени материали	175
Структура на естествените кожи	175
Естествени меки кожи за лицеви детайли.....	177
Хромоводъбени лицеви кожи	178
Кожи за подплата	181
Естествени твърди кожи	181

Текстилни материали	182
Текстилни влакна и прежди	183
Естествени влакна.....	183
Химични влакна.....	186
Изработване и охарактеризиране на прежди	188
Тъкани	192
Строеж на тъканите	192
Плътност на тъканите.....	195
Фази на строеж.....	195
Видове тъкани.....	196
Трикотаж	196
Нетъкани текстилни материали	198
Изкуствени и синтетични материали	199
Материали за ходила на каучукова основа	200
Естествен каучук.....	201
Строеж и свойства на естествения каучук.....	203
Синтетични каучуци.....	204
Процеси на производство на вулканизати	205
Подготовка на материалите за каучуковите смеси.....	205
Смесване	207
Формуване	207
Вулканизация	208
Обработка	209
Видове вулканизати	209
Изкуствени и синтетични твърди материали за вътрешни и междинни детайли	211
Картони и мукави	212
Суровини за производството на картони и мукави.	212
Основни процеси при производство на обувни и галантерийни картони и мукави.....	213
Дефекти на обувните картони и мукави	217
Показатели на качеството на картоните и мукавите	218
Видове обувни картони и мукави	219
Лефа и тексон.....	219
Лефа	219
Тексон	220
Материали за междинни детайли с носеща основа и промазка	221
Изкуствени и синтетични меки кожи	222
Класификация на изкуствените и синтетични меки кожи.....	223
Строеж на изкуствените и синтетични меки кожи.....	223
Материали за производство на изкуствени и синтетични меки кожи	224
Материали за лицевото покритие.....	224
Материали за носещата основа на изкуствените и синтетични меки кожи.....	226
Производствени процеси и оборудване	228
Нанасяне	228
Процеси при производството на синтетични “дишащи” кожи.....	236
Видове изкуствени и синтетични меки кожи.....	238
Непроницаеми меки кожи.....	238
Синтетични “дишащи” меки кожи.....	239
ЛИТЕРАТУРА	242

ВЪВЕДЕНИЕ

Материалознанието е наука за състава, структурата и свойствата на материалите, за оценка на тяхното качество. Основно са разгледани видовете материали, необходими както за кожарското и кожухарско производство, така и за производството на изделия от кожи.

Преработката на суровата кожа е една от древните човешки дейности. Тя следва потребностите и възможностите на цивилизацията. В резултат на комплекс от сложни химични, физикохимични и механични въздействия биологичният продукт се превръща в обработена кожа. Постепенно подръчните природни материали и прости инструменти с развитие на познанието се усъвършенстват до съвременните спомагателни материали, използващи постиженията на съвременната химия и биохимия, на механизацията и автоматизацията.

Свойствата на готовите кожарски и кожухарски кожи се определят от белтъчния характер на суровата кожа и от въздействието на химичните и физикохимичните процеси при обработката ѝ, които променят състава и структурата на суровината.

За получаване на многобройните асортименти кожарски и кожухарски кожи, отговарящи на съвременните изисквания на пазара, е необходимо задълбочено познаване на химичните и физико-химични процеси, протичащи при преработката на суровите кожи. Тук намират приложение широка гама от материали – растителни, минерални и синтетични дъбители, полимери, повърхностноактивни вещества (ПАВ), багрила, ензимни препарати, намаляващи вещества и др.

Протичането на процесите в определена посока зависи от много фактори: концентрация на реагентите, температура, рН, продължителност, механични въздействия и др.

Подготвителните процеси и операции целят повишаване на степента на разреждане на структурата на суровите кожи, при което броят на свободните функционални групи в страничните вериги на белтъчните вещества, които изграждат кожната тъкан и косъмната покривка, нараства и това води до повишаване на тяхната реактивоспособност. Използват се ПАВ, основи, киселини, ензимни препарати др.

Дъбилните процеси са основните, които придават трайни свойства на суровината и я превръщат в подходящ полуфабрикат за производството на различни асортименти готова кожа.

Материалите, които влизат в химично взаимодействие и се свързват необратимо с белтъчните вещества на кожата, като фиксират и заздравяват структурата ѝ, се наричат дъбилни вещества, а процесът на омрежването и заздравяването им – дъбене.

При следдъбилните процеси с помощта на различни по вид и предназначение материали се придават характерни свойства на готовите кожи – цвят, външен вид, необходимите физико-механични свойства, специфични свойства, като се използват багрила, ПАВ, намаляващи, полимерни продукти и др.

Обработените естествени кожи се използват за изработване на обувки, облекла, тапицерия и галантерийни изделия. В технологичните процеси най-голямо значение имат физико-механичните свойства на готовите кожи, както и влиянието на навлажняването, сушенето и температурата.

При употреба на изделията, особено на обувки, ръкавици и облекла, се проявяват редица физични, физикомеханични и химични свойства, които предопределят удобството или неудобството на изделията.

Освен естествени кожи се използват и изкуствени и синтетични материали за вътрешни, външни и междинни детайли на изделията. За да могат да се водят целенасочено процесите и за да се подбират най-подходящите материали за конкретен технологичен процес и конкретни условия на употреба, е необходимо да се знаят състава, структурата и свързаните с тях свойства на материалите, принципите на получаване, методите и апаратите за изпитване и за определяне на качеството. С други думи, трябва да се познава материалознанието на изделията от кожи.

В първата част на учебника са разгледани най-разпространените спомагателни материали за кожарското и кожухарското производство, показателите и методите за техния контрол, както и съответните фирмени продукти.

Във втората част на учебника са дадени основните принципи на науката материалознание на изделия от кожи, разгледани са физични и физико-механични свойства, методи и апарати за охарактеризиране и окачествяване на материалите. Описани са видовете основни материали за изделия от кожи, методите и оборудването за получаване, техния състав, структура и произтичащите от тях специфични свойства.

Издаваме благодарност на доц. д-р Мария Пешева и доц. д-р Владимир Владимиров, които са първите автори на учебници в областта на кожарското и обувното материалознание. Техният труд ни помогна при разработване на учебната програма и на този учебник.

Авторите ще бъдат благодарни за всяка направена препоръка.

Ч а с т I

МАТЕРИАЛИ ЗА КОЖАРСКОТО И КОЖУХАРСКОТО ПРОИЗВОДСТВА

ДЪБИЛНИ ВЕЩЕСТВА

Класификация на дъбилните вещества

Процесът дъбене променя основно и необратимо свойствата на суровата кожа в резултат на създаването на допълнителни връзки между функционалните групи на колагена и на дъбителя. Тези създадени мостчета между третичните и четвъртичните структури на колагена на дермата водят до намаляване на деформируемостта му при механични въздействия и при сушене, до намаляване степента на набъбване и повишаване на термоустойчивостта му. Той определя влиянието на издъбения полуфабрикат върху следващите процеси на завършване до готови асортименти от кожа, върху изработката на изделията и условията на тяхната експлоатация

В зависимост от химичния си състав разнообразните вещества, които могат да постигнат ефекта на дъбене, се разделят на две групи – неорганични и органични.

Неорганични дъбилни вещества

Неорганичните дъбилни вещества се подразделят на:

- полиоснови – соли на хрома, алуминия, желязото, циркония, титана, цинка, молибдена и др.;
- поликиселини – на силиция, молибдена, волфрама, ванадия и др. Поликиселините имат по-слабо изразени дъбещи свойства от полиосновите.

Органични дъбилни вещества

Органичните дъбилни вещества се делят на:

- алифатни – формалдехид, естествени мазнини, парафинови сулfoxлориди, мастни алкохолни сулфонати и др.
- ароматни – съдържащи или несъдържащи ароматни ОН- групи

Групата на съдържащите ароматни ОН- групи обхваща растителните дъбилни вещества /таниди/, фенолните синтетични дъбилни вещества /синтани/ и др. Към групата на органичните дъбилни вещества без фенолни ОН- групи се причисляват многоядрените сулфоароматни киселини, полисулфонамиди, бензохинон и др.

В световното кожарско и кожухарско производство най-широко приложение /около 90%/ имат основните съединения на тривалентния хром. Те се употребяват както самостоятелно, така и в комбинация с други

дъбители, като придават на обработените с тях кожи високо качество, което се запазва и при експлоатация на изделията от тях.

В последните десетилетия във връзка с високите изисквания, поставени за опазване на околната среда, в т.ч. и възможностите за окисление на тривалентните хромови съединения в силно токсичните шествалентни, се провеждат изследвания за намаляване на този ефект. Търсят се и алтернативни на хромовите съединения нови дъбилни вещества, както и различни дъбилни комбинации.

Строеж и свойства на солите на тривалентния хром

Хромът е химичен елемент с атомен номер 24, конфигурация $3d^5 4s^1$

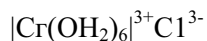
Съединенията му са от II, III, VI и VII валентност. Като дъбилни вещества се използват съединенията на тривалентния хром. Той е типичен комплексобразувател, чието координационно число е 6. Това значи, че в непосредствена близост до него, но на точно определени места в пространството, са разположени /или координирани/ 6 електронеутрални молекули или йони, наречени лиганди /аденди/.

Типични електронеутрални аденди са молекулите на водата, на амоняка, на различни алкохоли и амини.

Комплексобразувателят и непосредствено свързаните с него аденди изграждат вътрешната координационна сфера на комплексното съединение. При изписване на неговата формула то се загражда в квадратни скоби.

Връзката на лигандите с хрома е нейоногенна /координативна/, т.е. хомеополярна. По тази причина вътрешната координационна сфера почти не се поддава на дисоциация. Във воден разтвор тя се отделя като цяло и играе ролята на монолитен йон.

Като пример за комплексна хромово сол, съдържаща само молекулни аденди, може да се посочи хексааквохромхлоридът:



Когато комплексното съединение е електролит, около вътрешната координационна сфера се изгражда втора, т.нар. външна координационна сфера. В нея влизат всички противоположно заредени йони, които не са включени в състава на самия комплексен йон, а само неутрализират неговия заряд. Йоните, които изграждат външната координационна сфера, при разтваряне на комплексното съединение във вода, йоногенно, т.е. хетерополярно се отделят от комплексния йон под формата на свободни или хидратирани йони.

Йонни аденди в координационната сфера на тривалентния хром могат да бъдат аниони на различни неорганични и органични киселини като сулфатни, формиатни, оксалатни, карбонатни и др. Като пример за такива съединения, наричани ацидокомплекси, може да се посочи натриевият хексаформиатохромат:



Според съвременните възгледи за природата на силите на комплексообразуването е известно, че координацията на йоните и молекулите е следствие на:

- електростатично привличане между централния йон и адендите, при което частиците, които участват във взаимодействието, са поляризирани в различна степен;
- донорно-акцепторно взаимодействие, което не е свързано със създаването на нови електронни двойки, а тя се предоставя от една от частиците – донора.

Обикновено хомеополярните ковалентни съединения се различават от донорно-акцепторните по това, че се създават нови електронни двойки, като всяка частица участва с един електрон.

Възникването на комплексни съединения поради електростатично привличане между централния йон и адендите винаги предшества образуването на донорно-акцепторна връзка, която може да се появи само в случай на сближаване на взаимодействащите си частици на разстояние не по-голямо от сумата на техните радиуси. Ако такова сближаване е невъзможно по някакви причини, то образуването на комплексни съединения на практика се ограничава до електростатично взаимодействие.

Йоните на Cr^{3+} могат да се причислят към групата на универсалните комплексообразуватели, тъй като имат способността и за електростатично, и за донорно-акцепторно взаимодействие с многочислените и много разнообразни аденди.

Координационната връзка също е ковалентна, но тук и двата електрона се дават от единия атом – аденда. Това ги определя като по-полярни и по-слаби от истинските ковалентни връзки.

Важна отличителна способност на комплексообразуването, основано на електростатично привличане, е възможността за обмен между координирани аденди и частици от външния разтвор.

При превръщането си в йон хромът $\text{Cr } 3d^5 4s^1$ отдава три електрона, а за да получи стабилната електронна конфигурация на криптона $\text{Kr } 3d^{10} 4s^2 4p^6$, йонът на Cr би трябвало да получи отвън 15 електрона. Поради стехиометрични причини той може да усвои само 12 електрона при координация, т.е. да привлече 6 електронни двойки отвън. Затова около него могат да се координират 6 аденда, всеки от които дава на хрома

комплексообразувател по една електронна двойка, която става обща и за двата атома.

По тези причини всички шест точки, координирани около хрома, са идентични и няма принципна разлика между главни и допълнителни валентности.

Това определя триизмерния модел на комплексния хромов йон като правилен октаедър, чиито център е зает от хрома, а лигандите са разположени по неговите върхове.

Отрицателно заредените аденди взаимно се отблъскват и лесно могат да бъдат изместени при подходящи условия от вътрешната координационна сфера от други аденди, които имат по-силна поляризация с комплексообразувателя. В зависимост от координационната си активност към Cr^{3+} йонните аденди се разполагат в следния ред:

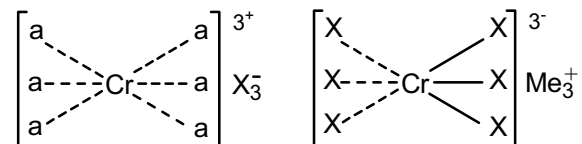
$\text{ClO}_4 < \text{NO}_3 < \text{Cl} < \text{SO}_4 < \text{CNS} < \text{HCOO} < \text{SO}_3 < \text{CH}_3\text{COO} <$
 сулфофталат < сукцинат < тартарат < гликолат < лактат < фталат <
 сулфосалицилат < малеинат < малонат < цитрат < резорцилат <
 оксалат < OH

Всеки йон, който е разположен в дясната част на реда може да измести координираните във вътрешната сфера на комплекса йонни лиганди, разположени вляво от него. Този ред определя и здравината на връзката между йоните и централния атом.

Свойствата на хромовите комплекси се определят от вида на лигандите и тяхното взаимно разположение във вътрешната сфера.

Структурните формули, предложени от Вернер, въпреки условността за наличие на главни валентности, означени с плътна линия и допълнителни валентности – с пунктирна линия /или със стрелка/, все още намират приложение.

Комплексни съединения, които имат еднакви лиганди във вътрешната сфера – само молекули или само йони, се наричат еднородни, например:



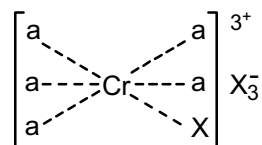
където:

a може да бъде вода, амоняк, етилов алкохол и др.;

X – какъвто и да е киселинен остатък;

Me – едновалентен метален катион.

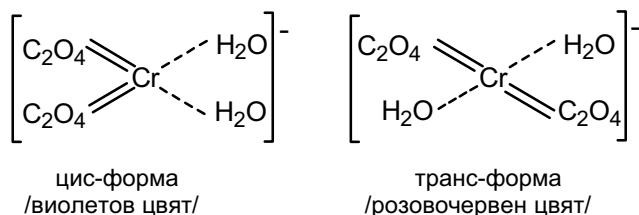
Комплексните йони, които имат различни лиганди във вътрешната сфера си сфера, се означават като разнородни, например:



От посочените схеми се вижда, че зарядът на комплексния йон зависи от броя на йонните лиганди, а величината му се определя като алгебрична сума от зарядите на отделните съставни компоненти на вътрешната координационна сфера.

Комплексни съединения, чиито комплекси са аниони, се наричат ацидокомплекси, а киселинните остатъци – ацидолиганди. Те имат съществена роля при дъбенето.

При разнородните хромови комплекси различните лиганди могат да заемат един спрямо други цис- или трансположение. Пример за пространствена изомерия при хромовите ацидокскомплекси е следният:



Здравината на свързване на отделните лиганди с комплексообразувателя зависи от влиянието на съседните лиганди, най-вече при взаимното трансположение.

Лиганди, които отслабват координационната връзка на други лиганди, намиращи се в трансположение спрямо тях, се наричат трансактивни групи. Това са обикновено ацидогрупи.

Трансактивните групи проявяват особено силно своето лабилизиращо действие по отношение на електронеутралните водни молекули.

Процесът на хромово дъбене е химично взаимодействие на дъбещите комплекси с белтъчните вещества на кожата. Той се извършва се чрез координиране на активните групи от страничните вериги ца белтъчното вещество във вътрешната сфера на хромовите комплекси. Координирането се извършва на местата на лабилизираните лиганди, които вече могат да бъдат лесно изместени във външната сфера, а техните места да се заемат от функционалните групи на белтъчните вещества на кожата.

Колкото е по-голям броят на лабилизираните лиганди, толкова по-голям брой функционални групи на белтъчните вещества могат да се координират в хромовите комплекси, т. е. дъбещите им свойства са по-силно изразени.

Изменения във водните разтвори на хромови дъбилни съединения

В състава на водните разтвори на тривалентните хромови съединения с течение на времето се извършват редица промени, които зависят от рН на средата, температурата, от природата на съединението, от времето на отлежаване и други фактори. С повишаване на температурата скоростта на тези изменения рязко се увеличава.

При разтваряне на хромовите комплексни съединения първоначално те се хидролизират, като се получават хидрооксосъединения или *основни хромови соли* и нараства киселинността на разтвора. Вътрешната хидролиза протича в три фази по схемата:

