

А.Г. Ромина, канд.техн.наук

УСТОЙЧИВОСТЬ К ХРАНЕНИЮ ХРОМЦИРКОНИЙСИНТАНОВЫХ КОЖ ДЛЯ НИЗА ОБУВИ

Кожи для низа обуви хромцирконийсинтанового (ХЦС) метода дубления нашли широкое применение в обувном производстве. Последнее обусловлено уменьшением трудовых и материальных затрат, улучшением внешнего вида обуви и повышением ее износостойчивости [1]. Наряду с отмеченным, определенный интерес представляет исследование устойчивости этих кож к хранению.

В данной работе нами проведено исследование устойчивости ХЦС кож к длительному хранению в нормальных условиях и к искусственному старению.

Объектом исследования были выбраны кожи для низа обуви ХЦС метода дубления (опытные), выработанные на опытном кожевенном заводе ЦНИИКПа из яловки отечественного происхождения развесом 25—27 кг в парном виде мокросоленого консервирования по методике, разработанной в ЦНИИКПе при нашем участии [2]. Расход двуокиси циркония составил 7%, а синтетических дубителей 15% дубящих от веса зеленого голья. Испытания проводили в сопоставлении с кожами хромрастильносинтанового (ХРС) метода дубления (контрольные), выработанные по типовой методике производства кож для низа обуви [3].

При выработке кож отмочнозольные процессы и механические операции проводили в чепраках. Зеленое голье разрезали по хребту пополам, метили и комплектовали партии методом чередующихся половинок, который позволяет значительно повысить точность испытаний при сравнении свойств опытных и контрольных кож.

Образцы для испытаний отбирали из участков строго симметричных относительно линии хребта (разреза) опытного и контрольного получепрака.

При изучении влияния хранения на свойства кож была принята выборка, состоящая из 10 опытных и 10 контрольных получепраков. Для надежности и достоверности результаты эксперимента были подвергнуты статистической обработке.

Для выявления влияния на кожи длительного хранения были предусмотрены следующие параметры: температура хранения $18\text{--}20^{\circ}\text{C}$, относительная влажность $65 \pm 2\%$, длительность хранения — 2 года.

Образцы кож хранили в фиксаторах, в которых поддерживали заданную влажность с помощью насыщенного раствора азотнокислого аммония. До начала испытания и после двух лет хранения был проведен химический анализ и физико-механические испытания кож ХЦС и ХРС методов дубления.

Все показатели химического состава кож, за исключением содержания двуокиси циркония, определяли по соответствующим ГОСТам. Содержание в коже двуокиси циркония определяли комплексонометрическим методом согласно ОСТ 17-70-71. Определение pH хлоркалиевой вытяжки проводили на pH-метре ЛПУ-0,1. Все расчеты производили на абсолютно сухой вес.

Физико-механические показатели кож определяли согласно методик, изложенных в ГОСТ, ВЕМ и отдельных исследованиях.

В табл. 1 представлены результаты изменения химического состава кож в процессе хранения.

Из этих данных видно, что химический состав исследуемых кож при хранении в течение двух лет изменяется незначительно. Такие показатели, как содержание в опытных кожах двуокиси циркония, окиси хрома, золы, веществ, вымываемых дихлорэтаном, pH хлоркалиевой вытяжки остаются без изменений. Аналогичные результаты получены и для контрольных кож.

Некоторые изменения в определяемых показателях претерпевают в обоих видах кож вымываемые водой вещества. Как в опытных, так и в контрольных кожах несколько снизилось содержание общих органических и увеличилось количество неорганических водовымываемых веществ. По-видимому, произошло связывание органической части водовымываемых веществ, что привело к увеличению общих и органических дубящих связанных.

При снижении какой-либо составной части кожи, в данном случае вымываемых водой веществ, происходит увеличение процентного содержания других составных частей. Поэтому после хранения несколько увеличилось относительное содержание в коже гольевого вещества, в результате чего общее расчетное число продуба не повысилось, хотя, по-видимому, имело место определенное додубливание кожи при хранении.

При анализе изменений физико-механических показателей (табл. 2) можно отметить некоторое их изменение.

Так, истирание во влажных условиях ХЦС и ХРС кож с учетом ошибки опыта незначительно повысилось. Прочностные показатели сухих кож обоих видов после двухлетнего хранения несколько увеличились, а мокрых — уменьшились. Удлинение

Таблица 1

Показатели	ХЦС кожи				ХРС кожи			
	Срок хранения, лет				Срок хранения, лет			
	0		2		0		2	
на абсолют-но сухое ве-щество	на 100 г гольево-веше-ства	на абсолют-но сухое ве-щество	на 100 г гольево-веше-ства	на абсолют-но сухое ве-щество	на 100 г гольево-веше-ства	на абсолют-но сухое ве-щество	на 100 г гольево-веше-ства	
Двуокись циркония	9,5	21,4	9,3	19,7	—	—	—	—
Зола общая	15,2	34,2	15,2	32,2	8,1	17,5	8,1	16,7
без учета ZrO_2	5,7	12,8	5,9	12,5	—	—	—	—
Окись хрома	0,9	2,0	1,0	2,1	0,9	1,9	0,9	1,8
Вымываемые водой общие	16,2	35,4	13,3	28,2	16,9	36,6	13,6	28,0
неорганические	2,1	4,7	4,1	8,7	4,6	9,9	5,3	10,9
органические	14,1	31,7	9,2	19,5	12,3	26,6	8,3	17,1
Гольевое вещество	44,4	—	47,2	—	46,2	—	48,5	—
Вымываемые дихлорэтаном	4,1	9,2	4,3	9,1	4,2	9,1	4,0	8,0
Кожевое вещество	66,6	—	71,3	—	75,4	—	79,6	—
Некожевое вещество	33,4	—	28,7	—	24,6	—	20,4	—
Дубящие связанные минеральные	18,0	40,5	17,6	37,2	—	—	—	—
органические	13,7	30,8	15,8	33,4	—	—	—	—
общие	31,7	71,3	33,4	70,6	29,2	63,2	31,1	64,0
Число продуба рН хлоркалиевой вытяжки	71	—	71	—	63	—	64	—
	4,0	—	3,95	—	4,1	—	4,2	—

при разрыве и при напряжении в 1 кгс/м² мокрых опытных и контрольных кожах в процессе хранения снизилось. Увеличилась жесткость исследуемых кож. Отмечается тенденция к уменьшению толщины кож. Температура сваривания тех и других кож осталась практически без изменений. Показатель влагоемкости кож при хранении их в нормальных условиях уменьшился.

Кроме определения указанных показателей, проведено исследование изменений площади кож после трехкратного увлажнения и высушивания. Было замечено, что как опытные, так и контрольные кожи после двух лет хранения меньше увеличиваются по площади при увлажнении. При высушивании после первого и второго увлажнения исследуемые кожи дают

Таблица 2

Показатели	После выработки		После хранения		После окисления	
	ХЦС	ХРС	ХЦС	ХРС	ХЦС	ХРС
Толщина, мм	5,18	4,34	4,97	4,25	5,03	4,24
Истирание, циклов/мм	1078	969	960	854	563	444
Предел прочности при растяжении, кгс/мм ²						
сухих кож	2,18	2,34	2,38	2,54	1,95	1,66
мокрых кож	3,20	3,46	3,14	3,28	2,48	2,24
Нагрузка при разрыве, кгс						
сухих кож	109,0	99,3	119,3	107,8	99,7	80,3
мокрых кож	162,5	147,1	155,8	139,4	131,3	110,0
Удлинение при разрыве, %						
сухих кож	30,0	30,0	30,6	29,8	28,8	27,4
мокрых кож	53,0	55,0	44,0	37,7	34,6	27,1
Удлинение при напряжении, 1 кгс/мм ² , %						
сухих кож	15,0	12,0	13,5	11,7	16,3	18,5
мокрых кож	22,0	21,0	15,8	14,3	15,1	13,5
Модуль упругости при растяжении, кгс/см ²						
сухих кож	685	847	748	846	603	566
мокрых кож	467	500	646	725	666	760
Модуль упругости при изгибе по консоли сухих кож, кгс/см ²	1384	1575	1436	1944	1087	1078
Жесткость при растяжении, кгс						
сухих кож	342	352	374	384	303	274
мокрых кож	236	208	337	326	352	374
Температура сваривания, °С	99,5	85,5	99,5	85,6	72,1	57,6
Влагоемкость, %						
2-х часовья	43,1	59,8	34,1	48,7	75,9	72,5
24-х часовья	52,3	62,9	49,3	52,6	78,9	82,6

большую усадку, а при третьем — меньшую. Однако во всех случаях опытные кожи показали меньшую величину усадки по площади при их высушивании.

Отмеченное уменьшение в обоих видах кож органических водовымываемых и увеличение количества дубящих связанных веществ, по-видимому, связано с дополнительным связыванием органических веществ с коллагеном. Очевидно, это вызвало повышение жесткости и уменьшение влагоемкости кож.

Полученные нами данные по указанным показателям согласуются с ранее проведенными работами ряда исследователей по другим видам кож.

Таким образом ХЦС кожи показали достаточную устойчивость к хранению в течение двух лет. При этом существенных различий с кожами ХРС не обнаружено.

При определении устойчивости кож к искусственному старению были выбраны два метода: метод, основанный на совместном действии повышенных температуры и влажности [4]; окислительный, который был нами доработан и апробирован на кожах ХЦС и ХРС методов дубления.

Образцы опытных и контрольных кож помещали в герметически закрываемые эксикаторы, на дно которых наливали дистиллированную воду. Затем эксикаторы ставили в отрегулированные на 60⁰С термошкафы сроком на 1 месяц, после чего были проведены органолептические наблюдения. После указанного воздействия кожи претерпели значительные изменения внешнего вида. Они сильно потемнели, потеряли волокнистую структуру и легко ломались.

Проводить изучение физико-механических свойств кож вследствие их резкого снижения не представлялось возможным.

Таким образом, длительное воздействие повышенной температуры (60⁰С) при 100%-ной влажности недопустимо как для ХЦС, так и ХРС кож, а данный метод не может быть рекомендован в качестве экспресс-метода для определения устойчивости подошвенных кож к длительному хранению.

Для определения устойчивости исследуемой кожи к окислению в данной работе за основу принята система "ион меди—перекись водорода", рекомендованная Д.А. Глара.

Был разработан экспресс-метод определения устойчивости подошвенных кож к окислению путем обработки ее 3%-ным раствором перекиси водорода, содержащей 5·10⁻⁴ М медно-го купороса, при температуре 18—20⁰С в течение 11 суток.

После обработки на мокрых образцах опытных кож были незначительные трещины, а контрольные легко рвались руками. В сухой опытной коже рез потемнел, но волокнистая структура сохранилась. В контрольной коже волокнистая структура несколько нарушилась.

При окислении кож у обоих видов повысились модуль упругости и жесткость в мокром состоянии, а также влагоемкость (табл. 2). Большую устойчивость к окислению кожи ХЦС дубления по сравнению с ХРС можно отнести к различиям в механизмах дубления и природы дубителя.

Произошло также снижение сопротивления истирианию, прочности и температуры сваривания, в более значительной мере наблюдалось для кожи ХРС метода дубления.

Таким образом данный метод позволяет обнаружить отличия в кожах различных методов дубления и может быть предложен для определения устойчивости кож к старению. Последнее особенно важно как при выработке новых видов кож, так и при закладке кож и обуви на длительное хранение.

Л и т е р а т у р а

1. Метелкин А.И., Колесникова Н.И., Кузьмина Е.В. Циркониевое дубление. М., 1972.
2. Методика производства кожи для низа обуви ниточного и клеевого метода крепления с применением дубящих соединений циркония и титана. М., 1970.
3. Типовая методика производства кож для низа обуви клеевых, ниточных, винтовых и гвоздевых методов крепления, а также для шорноседельных изделий из сырья крупного рогатого скота и конских хазов. М., 1965.
4. Жуков Ю.А. Информационный бюллетень ВАТТ, № 49, Л., 1965.

УДК 685.31.051.3

З.Г. Максина, канд.техн.наук,
А.А. Калита, канд.техн.наук

НАХОЖДЕНИЕ ПРИБЛИЖЕННОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НОСОЧНОЙ ЧАСТИ ОБУВНЫХ КОЛОДОК

Поверхность обувных колодок относится к классу пространственно-сложных. В связи с этим процесс их проектирования и изготовления очень трудоемок. Обувные колодки имеют в пределах каждой группы унифицированную пятко-геленочную часть, а наиболее изменяемая форма поверхности колодки в носочной части, причем изменение это зависит от стиля и моды. Применяемые в обувной промышленности колодки отличаются многообразием форм (фасонов) носочных частей.

Форма поверхности колодки в носочной части во многом определяет величины деформаций и напряжений, возникающие в деталях при формировании. Это определяет размеры заготовки в носочной части. Знание формы поверхности позволит ликвидировать ошибки при проектировании деталей верха обуви и рассмотреть поведение систем обувных материалов, образующих заготовку верха обуви, моделируя процесс формования с использованием ЭВМ, исключив тем самым возникновение де-