

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КОМПЛЕКСНОГО МИНЕРАЛЬНОГО ДУБИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ

Канд. техн. наук, доц. *ТОГУЗБАЕВ К. У.*¹⁾, канд. техн. наук *МУНАСИПОВ С. Е.*²⁾

¹⁾Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилёва,

²⁾Таразский государственный университет имени М. Х. Дулати

Взаимодействие сульфата алюминия с сульфатоцирконатом натрия в растворе и образование их гетерополиядерных комплексов позволили получить алюмоциркониевый дубитель, который успешно применяется для додубливания кожи хромового дубления из шкур крупного рогатого скота [1].

Использование указанного дубителя для додубливания стало возможным благодаря не только хорошим дубящим и наполняющим свойствам, но и устойчивости дубителя к осаждению при повышении значения pH раствора до 3,6–3,7. Однако для обеспечения высокой устойчивости алюмоциркониевого дубителя соотношение $Al^{3+}:Zr^{4+}$ должно быть не ниже 3:1, или $Al_2O_3:ZrO_2$ не менее 1,5:1,0, что приводит к повышению расхода соли алюминия. Чрезмерное увеличение доли алюминия в дубителе снижает его дубящее и наполняющее действие.

Поэтому с целью дальнейшего повышения стабильности дубителя и снижения расхода сульфата алюминия была проведена работа по изучению влияния ацетат-иона на устойчивость алюмоциркониевого дубителя к подщелачиванию. В роли маскирующего вещества использовали ацетат натрия. Для получения дубителя в растворе применяли сульфат алюминия и сульфатцирконат аммония.

Эксперимент проводили по приведенной ниже методике. Было приготовлено несколько серий растворов дубителя с соотношением алюминия к цирконию (1:1)–(4:1). Контрольными служили растворы сульфатцирконата аммония. Во все растворы добавляли раствор ацетата натрия, соотношение $CH_3COO:Zr^{4+}$ изменяли от (0,25:1,00) до (1,00:1,25). Концентрация Zr (IV)

во всех растворах была одинаковой и составляла 0,25 м, концентрации Al (III) и CH_3COO^- менялись соответственно указанным соотношениям. Затем все растворы титровали на установке «Потенциал» 1 н. NaOH и определяли значение pH раствора, при котором наблюдается его помутнение.

Результаты опытов приведены на рис. 1.

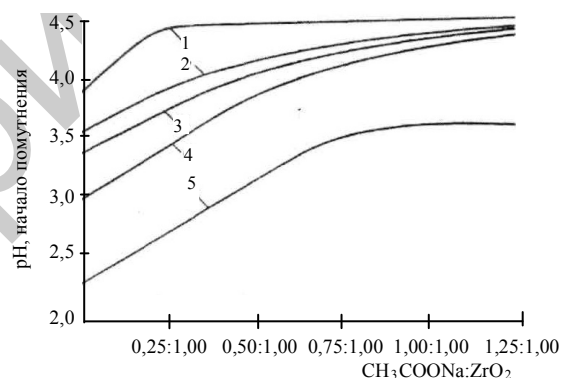


Рис. 1. Влияние ацетата натрия на устойчивость к подщелачиванию растворов: 1–4 – алюмоциркониевого дубителя с соотношением $Al^{3+}:Zr^{4+}$ соответственно 4:1; 3:1; 2:1; 1:1; 5 – сульфатоцирконата аммония

Из рис. 1 следует, что добавление ацетата натрия во всех растворах вызывает повышение их устойчивости к подщелачиванию вследствие маскирующего действия ацетат-иона на атомы алюминия и циркония. При этом если повышение стабильности в контрольных растворах обусловлено взаимодействием атомов циркония только с ацетат-ионами, то в растворах алюмоциркониевого дубителя оно является следствием взаимодействия атомов циркония как с атомами алюминия, так и ацетат-ионами. Об этом свидетельствует более высокая устойчивость к подщелачиванию растворов алюмо-

циркониевого дубителя по сравнению с растворами сульфатоцирконата аммония.

Кроме того, из рис. 1 следует, что степень влияния ацетата-иона на устойчивость растворов этого дубителя зависит от исходного соотношения $Al^{3+}:Zr^{4+}$; чем меньше указанное соотношение, тем заметнее влияние ацетата-иона на стабильность его растворов, и наоборот. Растворы с соотношением $Al^{3+}:Zr^{4+} = 4:1$ (рис. 1, кривая 1) при добавлении небольшого количества ацетата-иона (соотношение $CH_3COO^-:Zr^{4+} = 0,25:1,00$) достигают максимальной устойчивости к осаждению (рН помутнения 4,3), и дальнейшее добавление ацетата-иона заметно не влияет на устойчивость раствора алюмоциркониевого дубителя.

В растворах с соотношением $Al^{3+}:Zr^{4+} = 1:1$ устойчивость к помутнению при подщелачивании возрастает по мере увеличения концентрации ацетат-иона в растворе и достигает максимального значения (рН помутнения 4,2) при соотношении $CH_3COO^-:Zr^{4+} = 1:1$. Характер изменения устойчивости в растворах с соотношением $CH_3COO^-:Zr^{4+} = 3:1$ и $2:1$ занимает промежуточное положение.

Результаты эксперимента показывают, что при соотношении $Al^{3+}:Zr^{4+}:CH_3COO^- = 1:1:1$ можно приготовить раствор маскированного алюмоциркониевого дубителя (АЦД-М) с высокой устойчивостью и небольшим расходом сульфата алюминия.

Следующим этапом работы явились исследования возможности применения раствора АЦД-М для додубливания и наполнения кож хромового дубления.

Физико-механические показатели представлены в табл. 1.

Таблица 1

Показатель	Кожи	
	Опытные	Контрольные
Температура сваривания кож после додубливания, °С	112	108
Средняя толщина, мм	1,14	1,12
Предел прочности при разрыве, МПа	13,8	13,2
Удлинение при нагрузке 9,8 МПа, %	26,1	29,7
Содержание влаги, %, в пересчете на абсолютно сухое вещество	13,8	13,6
Сортность, %	84,5	84,0

Кожи опытных партий после строгания промывали при жировом коэффициенте (ж. к.), составляющем 1,5–2,0; температуре 38–40 °С в течение 45–60 мин. Додубливание проводили при ж. к. = 1,2; температуре 38–40 °С раствором АЦД-М, который готовили непосредственно в барабане. Строганный полуфабрикат в течение 15–20 мин обрабатывали 0,5–0,7%-м уротропином, затем засыпали в один прием 0,3 % сульфата алюминия, 0,7 % сульфатоцирконата аммония, считая соответственно на Al_2O_3 и ZrO_2 , и ацетат натрия 0,6 % от массы строганого полуфабриката. Соотношение $Al^{3+}:Zr^{4+}:CH_3COO^- = 1:1:1$, продолжительность процесса – 2 ч. По окончании додубливания проверяли продублированность кожи. Полуфабрикат был полностью додубливан. Ввиду хорошего наполнения полуфабриката расход синтетических дубителей, применяемых для наполнения, был сокращен на 50 %. Дальнейшие процессы и операции проводили по типовой методике.

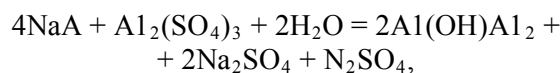
Кожи контрольных партий после строгания подвергали додубливанию в том же порядке раствором алюмоциркониевого дубителя, расход сульфата алюминия – 0,9 %, сульфатцирконата аммония – 0,7 %, считая соответственно на Al_2O_3 и ZrO_2 , отношение $Al^{3+}:Zr^{4+} = 3:1$.

Физико-механические показатели готовых кож соответствовали нормам государственного стандарта.

По сравнению с АЦД дубитель АЦД-М имеет более высокую устойчивость к подщелачиванию, проявляет лучшее дубящее действие.

Большое значение для повышения износостойкости кожи и улучшения комфортности обуви имеет гидрофобизация натуральных кож с использованием различных химических веществ. В связи с этим были проведены дальнейшие исследования гидрофобизации кож алюмоциркониевого дубления, маскированного ацетатом натрия с применением мыл карбоновых кислот (синтетических жирных и нафтенowych).

Алюминиевые мыла карбоновых кислот получают путем двойного обменного разложения (метатезиса) между растворами натриевого мыла соответствующей карбоновой кислоты и алюминиевой соли согласно уравнению



где А – анион карбоновой кислоты.

Этот метод наиболее распространен как в лабораторной, так и в промышленной практике.

Алюминий, являющийся трехвалентным катионом, может давать соли различной степени насыщения кислотным радикалом. Поэтому вопросы, связанные с возможностью образования, структурой и свойствами одно-, двух- и трехзамещенных мыл алюминия, были подробно изучены.

Учитывая различные экспериментальные результаты и поведение алюминия в его хорошо известных соединениях, авторы предлагают следующие структуры для двух- (структура а) и однозамещенных (структура б) алюминиевых мыл [2].

Трудности получения трехзамещенных мыл, по-видимому, связаны с легкостью их гидролиза и, возможно, с пространственными затруднениями размещения трех карбоксильных групп и одного атома алюминия.

По данным рентгеноструктурного анализа можно считать, что алюминиевые мыла высших карбоновых кислот обладают кристаллическим строением с послойным расположением молекул мыл, аналогичным натриевым мылам.

Загущающей способностью по отношению к жидким углеводородам обладают не только алюминиевые мыла, но и мыла других катионов, которые растворяются в углеводородах при нагревании и образуют гели при охлаждении. Однако гели алюминиевых мыл отличаются высокой вязкостью, эластичностью, прочностью и стабильностью при низких температурах.

В настоящей работе были получены алюминиевые мыла синтетических жирных кислот (СЖК) фракции C_{10} – C_{20} и нафтеновых кислот (НФК) фракции C_9 – C_{17} .

Процесс приготовления алюминиевых мыл методом двойного обмена разложения состоит из трех стадий: I – приготовление растворимого натриевого (аммониевого) мыла СЖК (НФК) и раствора сернокислого алюминия; II – осаждение алюминиевых мыл указанных кислот путем приливания (при перемешивании) до полного осаждения раствору натриевого (аммониевого) мыла СЖК (НФК). Натриевое (аммониевое) мыло должно содержать определенное количество сводной (по отношению к связанной,

т. е. пошедшей на омыление кислоты) щелочи; III – промывка и сушка осадка.

Полученный осадок омывали до полного удаления сульфат-ионов в промывных водах и затем сушили.

На основании проведенных исследований были выявлены оптимальные режимы получения алюминиевых мыл, обладающих высокой загущающей способностью.

Было установлено, что вязкость олеогелей алюминиевых мыл растет с увеличением содержания свободной щелочи при осаждении и становится максимальной, когда оно достигает 75–100 %, в то время как стабильность их значительно уменьшается. Более стабильными оказываются олеогели мыл, осажденных при содержании свободной щелочи 15–50 %.

Это можно объяснить тем, что увеличение содержания свободной щелочи при осаждении приводит к образованию алюминиевых мыл, структура которых сходна со структурой гидроксида алюминия и поэтому в более сильной степени подвергается процессу старения, приводящему к изменению свойств олеогелей во времени.

Было обнаружено, что вязкость олеогелей алюминиевых мыл, осажденных при различных рН (от 10 до 3,5), повышается по мере снижения рН и проходит через максимум при рН = 5.

Образование алюминиевых мыл с лучшими загущающими свойствами при этом значении рН связано с гидролизом сернокислого алюминия, приводящим к образованию в слабокислой среде гидратированных ионов $AlOH^{++}Al(OH)_2^+$, обуславливающих реакцию образования гидроксилсодержащего алюминиевого мыла.

Было установлено, что с повышением температуры реакционной смеси от 20 до 90 °С загущающая способность образующихся алюминиевых мыл резко возрастает при 80 °С. Температура приливаемого раствора сернокислого алюминия также влияет на загущающую способность образующихся мыл. Загущающая способность становится максимальной при 60 °С.

Влияние температуры на структуру и загущающую способность мыл можно объяснить не только обычным увеличением скорости химической реакции с ростом температуры, но и повышением степени гидролиза раствора сернокислого алюминия, приводящей к увеличе-

нию концентрации гидратированных ионов алюминия, обеспечивающих эффективность реакции образования основного (гидроксилсодержащего) алюминиевого мыла.

Загущающая способность алюминиевых мыл увеличивается с уменьшением исходных концентраций натриевого (аммониевого) мыла и сернокислого алюминия с 10 до 0,5 % и достигает максимальных значений при концентрации 0,5–1,0 %. Причем более сильное влияние на загущающую способность оказывает снижение концентрации натриевого (аммониевого) мыла. Это объясняется, по-видимому, с одной стороны, гидролизом раствора сернокислого алюминия, с другой – диссоциацией молекул натриевого (аммониевого) мыла до молекул, обеспечивающих лучшее их взаимодействие с алюминием в ионной форме.

Следует отметить, что загущающая способность алюминиевых мыл может быть повышена термообработкой при температуре 80–105 °С.

Изменение структуры и увеличение загущающих свойств алюминиевых мыл под влиянием термообработки может происходить как за счет дополнительной реакции между имеющимися в мыле свободным гидроксидом алюминия и свободными карбоновыми кислотами, так и образования новых связей (благодаря выделению воды) между алюминий-кислородными каркасами различных частиц.

С повышением температуры сушки алюминиевых мыл от 50 до 105 °С вязкость их олеогелей возрастает, однако более устойчивыми оказались олеогели мыл, высушенных при низких температурах и обладающих большей влажностью (> 1 %), по сравнению с мылами, высушенными при высоких температурах (< 1 %).

Для мыл, осажденных при повышенной температуре, наиболее рациональной является сушка при 70–90 °С.

Изменение вязкости минерального масла при введении в него алюминиевых мыл СЖК фракции С₁₀–С₂₀ и НФК фракции С₉–С₁₇ определяли по Энглеру при температуре 60 °С.

Вязкость минерального масла при введении в него алюминиевых мыл в количестве 4 % резко возрастает и определить ее сложно, так как истечения минерального масла из вискозиметра не происходит.

Однако вязкую жировую композицию трудно ввести в кожу и равномерно распределить по всей толщине и площади. Поэтому сначала необходимо прожировать кожу невязкой композицией, а затем обработать ее солями алюминия, хрома или циркония, чтобы получить вязкую систему (алюминиевые мыла и др.) в структуре кожи.

Этого можно достичь введением натриевого или аммониевого мыла в жирующую композицию и превращением их в нерастворимые после жирования путем обработки солями поливалентных металлов. Полученные в структуре кожи нерастворимые мыла могут равномерно распределяться в результате двойного обменного разложения между предварительно введенным растворимым мылом и солями алюминия и циркония.

ВЫВОД

Таким образом, исследования показали, что маскирование алюмоциркониевого дубителя ацетатом натрия позволяет повысить устойчивость к подщелачиванию и улучшить дубящие свойства.

Кроме этого, для стабильного увеличения вязкости жировых веществ и повышения водостойких свойств кож необходимо использовать нерастворимые в воде алюминиевые и циркониевые мыла карбоновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мадиев, У. К. Минеральное дубление в производстве кож / У. К. Мадиев. – М.: Легпромышлениздат, 1987.
2. Левенко, П. И. Влияние химизации на повышение эффективности производства и качества кож / П. И. Левенко. – М., 1979.

Поступила 09.06.2011