

# Vpliv izbranih polimernih mastilnih sredstev na lastnosti usnja

## The Influence of Chosen Polymer Fatliquoring Agents on the Properties of the Leather

V. Makovec-Črnilogar<sup>1</sup>, IUV-Raziskovalna enota, Vrhnika  
I. Anžur, Kemijski inštitut, Ljubljana  
S. Orešnik, A. Gantar, IUV-Raziskovalna enota, Vrhnika

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

*Maščenje je pomemben postopek "mokre" dodelave usnja, ki zmanjšuje trenje med vlakni in njihovo sprijemanje med sušenjem. Pravilno maščeno usnje je mehko in prožno. Polimerna mastilna sredstva so nova generacija usnjarskih pomožnih sredstev, ki se kemično vežejo na usnjeno snov. V osnovi so to modificirani poliakrilati z različnimi stranskimi skupinami. Mastilni, polnilni in vodoodbojni učinki na usnje so odvisni od njihove sestave in strukture. Nekaj izbranih polimernih mastilnih sredstev različne sestave smo preizkusili za maščenje svinjskega usnja. S standardnimi metodami smo določili kvaliteto dodelanega usnja in preučevali razlike glede na standardne mastilne postopke.*

*Ključne besede: usnjarstvo, maščenje, polimerna mastilna sredstva, lastnosti usnja*

*Fatliquoring is one of the most important operations of leather "wet" processing; it reduces friction between fibres and prevents their gluing during drying processes. Properly fatliquored leather remains soft and elastic. Polymer fatliquoring agents are a new generation of leather auxiliary agents, which can be bonded to the leather substance. Mainly, they are modified polyacrylates which contain different reactive side groups. Their fatliquoring, filling and waterproof effects are dependent on their chemical composition and structure. Some different types of polymer fatliquoring agents were used for the treatment of pig skin leather. Using standard testing methods the properties of treated leather were determined and the effects of fatliquoring were compared to those of the traditional agents.*

*Key words: leather, fatliquoring, fatliquor agents, leather properties*

### 1 Uvod

Zahteve tržišča po kvalitetnih in specialnih izdelkih, močna konkurenca, predvsem pa vedno oostreje zahteve po varovanju okolja, zahtevajo v usnjarski praksi uvedbo novih materialov in okolju prijaznejših tehnologij, urejeno deponiranje in predelavo odpadkov ter čiščenje odpadkov.

Raziskave posebnih tipov polimerov za usnjarstvo so široko zastavljene predvsem v sklopu velikih kemijskih koncernov.<sup>2,3,4</sup> Največ so usmerjene v iskanje novih vrst reaktivnih usnjarskih pomožnih sredstev, ki se kemijsko vežejo na usnjeno snov in imajo mastilne, polnilne in hidrofobirne učinke, ter polimerov za t.i. vodno dodelavo površine usnja.

Maščenje je pomemben dodelavni postopek pri proizvodnji usnja; zmanjšuje trenje med usnjenimi vlakni in jih ščiti pred sušenjem tako, da usnje ostane mehko in prožno. Klasična mastilna sredstva so kemijsko obdelani ali neobdelani trigliceridi in mineralna olja. Novo generacijo mastilnih sred-

stev pa predstavljajo različne modifikacije nizkomolekularnih in vodorazredljivih kopolimerov akrilnega tipa. Polimerna mastilna sredstva se delno ali v celoti vežejo na usnjeno snov, zato so njihovi mehčalni, polnilni in hidrofobirni učinki trajni. Obstojnejši so tudi na pranje in kemično čiščenje, izboljšujejo svetlobno in toplotno obstojnost usnja, ki omogočajo manjše sproščanje hlapnih snovi ("fogging efekt"), pomembno v primeru njegove uporabe v avtomobilski industriji.

Namen našega dela je bil preizkusiti nekaj izbranih polimernih mastilnih sredstev za maščenje svinjskega usnja in ovrednotiti razlike v kvaliteti usnja primerjalno s standardnim maščenjem.<sup>1-7</sup>

### 2 Eksperimentalno delo

#### 2.1 Materiali, naprave, postopki

Materiali

Mastilna sredstva:

PMS-1: akrilno mastilno in hidrofobirno sredstvo, 36 % aktivne snovi, (Rohm and Haas)

<sup>1</sup> Vesna MAKOVEC-ČRNILOGAR, dipl.inž.kem.tehn.  
Industrija usnja Vrhnika-Razisk. enota  
1360 Vrhnika, Tržaška cesta 31

PMS-2:	akrilno mastilno sredstvo, 35 % aktivne snovi, (Rohm and Haas)
PMS-3:	akrilno mastilno sredstvo, 35 % aktivne snovi, (Rohm and Haas)
PMS-4:	hidrofobirno polimerno mastilno sredstvo, 36 % aktivne snovi, (Rohm and Haas)
KMS-1:	sulfitirano mastilno sredstvo; mešanica sulfoestrov, ogljikovodikov, neionskih emulgatorjev, izobutana, 80 % aktivne snovi, (Henkel).

V posterski sekciji je prikazana opredelitev navedenih mastilnih sredstev s klasičnimi in instrumentalnimi metodami.

Usnje:

Svinjske kože, lužene in kromovo strojene v redni proizvodnji, cepljene na debelino 0,8 do 0,9 mm, stružene in brušene za obutveni velur.

Naprave in postopki

Polindustrijski usnjarski sodček STENI, model 30568, premera 1,2 m in širine 0,6 m.

Vzorčne kože smo vzdolžno prerezali in eno polovico mastili s klasičnim mastilnim sredstvom (6,5 %), drugo pa z enim od polimernih mastilnih sredstev (15 %) po postopku v tabeli 1. Kemikalije so podane v odstotkih na struženo težo usnja.

**Tabela 1:** Postopek mašččenja  
**Table 1:** Process of fatliquoring

spiranje	250 % vode odliti	35°C	vteti 10 min.
nevtralizacija	100 % vode 1 % natrijev formiat 2 % soda bikarbena odliti	35°C	vteti 30 min. vteti 90 min.
spiranje	250 % voda odliti	60°C	vteti 10 min.
mašččenje, barvanje, fiksiranje	100 % voda 1 % amoniak 3 % metalkompleksno barvilo 6,5 % KMS-1 (ali 15 % PMS-4) 2 % mravljinčna kislina odliti	60°C	vteti 5 min. vteti 60 min. vteti 60 min. vteti 20 min.
spiranje	250 % voda odliti	35°C	vteti 10 min.
fiksiranje	250 % voda 2 % bazični krom sulfat odliti	35°C	vteti 30 min.
spiranje	250 % voda odliti	25°C	vteti 10 min.

Kože smo posušili na kovinski plošči greti s paro (85°C) in jih z mehčanjem in valjkanjem dodelali za obutveni velur.

## 2.2 Analizne metode

Dodelanemu usnju smo ocenili enakomernost barve in mehko ter mu določili vpjanje vode, spremembo debeline, barvne razlike, svetlobno obstojnost, mehanske lastnosti in vsebnost vezanih in nevezanih maščob. Zaradi neenakomerne zgradbe kože smo analizirali različne predele, kar je označeno pri rezultatih.

Odpadni mastilni kopeli smo določili sušino, žarino, preostale maščobe, izčrpanje barve ter kemijsko potrebo po kisiku (KPK).

Uporabili smo standardne oz. uvedene analizne metode kontrolnega laboratorija IUV Vrhnika.

Z infrardečo spektralno analizo (Spektrometer Perkin - Elmer FTIR 1725X) smo opredelili sušino, žarino in preostale maščobe v kopeli ter vezane in nevezane maščobe v usnju.

### 2.2.1 Analiza dodelanega usnja

- nevezane maščobe (JUS G.S2.014)
- vezane maščobe

Predhodno ekstrahirano usnje, hidroliziramo z 8 % alkoholno raztopino KOH. Hidrolizat (želatinozna masa) nakisamo s koncentrirano HCl, kuhamo 30 minut in ekstrahiramo z dietiletom.

- svetlobna obstojnost (DIN 54004)
- vpjanje vode z Bally-jevim penetrometrom (DIN 53338)
- debelina
- Merili smo z usnjarskim mikrometrom.
- mehanske lastnosti

Izmerili smo silo in raztezek pri pretrgu (DIN 53328), silo pri nadaljnjem trganju (DIN 53329) in silo pri trganju šivov (DIN 53331).

- razlika v barvi

Merili smo s spektrofotometrom Datacolor DC 3890 po CIE-lab sistemu (DIN 6174).

### 2.2.2 Analiza odpadne mastilne kopeli

- maščobe

Razklop s koncentrirano HCl v vročem 6 ur, ekstrakcija z dietiletom.

- suha snov

Odpajevanje na vodni kopeli do suhega in sušenje do konstantne mase pri 105°C.

- žarina
- Žarjenje suhe snovi 4 ure pri 700°C.

- kemijska potreba po kisiku (KPK)

Oksidacija organskih spojin z bikromatom ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) v kislem mediju.

## 3 Rezultati in diskusija

Največje razlike v primerjavi s klasičnim mastilnim sredstvom KMS-1 smo ugotovili pri uporabi polimernega mastilnega sredstva PMS-4. Navajamo rezultate za mašččenje s KMS-1 in PMS-4.

### 3.1 Analiza usnja

- svetlobna obstojnost usnja

Svetlobna obstojnost obeh polovic kože, ene maščene s KMS-1, druge pa s PMS-4, je enaka; ocena 4 - 5, glede na modro skalo, kaže, da je svetlobna obstojnost dobra.

- vezane, nevezane in celokupne maščobe v usnju

Rezultati so prikazani v tabeli 2.

**Tabela 2:** Vezane, nevezane in celokupne maščobe  
**Table 2:** Bonded, unbonded and total fat

mastilno sredstvo	vzorec	vezane maščobe (%)	nevezane maščobe (%)	celokupne maščobe (%)
KMS-1	repni del	2,40	5,12	7,52
	vratni del	2,84	6,21	9,05
PMS-4	repni del	6,17	1,33	7,50
	vratni del	7,77	1,47	9,24

Delež maščob v vratnem delu je v obeh primerih večji kot v repnem delu; deli usnja z gostejšim prepletom kolagenskih vlaken navzamejo manj maščob. Pri polimernem mastilnem sredstvu je delež vezane maščobe bistveno večji od deleža nevezane, kar smo tudi pričakovali.

IR analiza<sup>8,9</sup> je pokazala, da je pri maščenu s KMS-1 IR spekter vezane in nevezane maščobe enak, pri PMS-4 pa smo kot nevezano maščobo dokazali naravno maščobo, verjetno izluženo iz kože.

– razlika v barvi

Razlike v barvi smo določali v repnem, vratnem in trebušnem delu. Primerjava repnih delov kaže, da je usnje maščeno s PMS-4 temnejše in bolj modrozeleno kot usnje maščeno s KMS-1. V vratnem in trebušnem delu je razlika v barvi v odvisnosti od mastilnega sredstva praktično zanemarljiva. Vendar, ker je usnje maščeno s PMS-4 predvsem v repnem delu temnejše, je enakomernost barve cele kože pri uporabi polimernega mastilnega sredstva slabša.

– debelina pred maščenenjem in po valjkanju

Debelino smo primerjali v več točkah (slika 1).



Slika 1: Točke merjenja debeline

Figure 1: Thickness measurement points

Tabela 3: Debelina usnja pred maščenenjem in po valjkanju  
Table 3: Thickness of leather before fatliquoring and after milling

mesto merjenja	KMS-1			PMS-4		
	debelina pred maščenenjem (mm)	debelina po valjkanju (mm)	sprememba debeline (%)	debelina pred maščenenjem (mm)	debelina po valjkanju (mm)	sprememba debeline (%)
1	0,85	0,92	8,2	0,87	1,10	26,4
2	0,85	0,91	7,1	0,91	1,11	21,9
3	0,90	1,13	25,6	0,90	1,23	36,7
4	0,79	0,78	-1,3	0,90	0,99	10,0
5	0,99	0,90	-9,1	0,99	1,02	3,0
6	1,00	1,06	6,0	0,91	1,01	11,0

Rezultati kažejo, da ima PMS-4 močan polnilni učinek; debelina se poveča za 20 - 37 % v hrbtnem oz. srednjem delu in za 3 - 11 % v trebušnem delu kože. Pri uporabi KMS-1 pa le za 7 - 25 % v srednjem delu, v trebušnem delu pa se ponekod celo zmanjša.

– prepustnost in vpijanje vode

Prepustnost in vpijanje vode pri običajnem usnju sta odvisna predvsem od vrste in količine maščob v usnju. Rezultati v tabeli 4 kažejo, da polimerna mastilna sredstva otežujejo prestop vode in zmanjšujejo količino navzete vode.

Pri usnju, maščenenem s PMS-4 po dvanajstih urah še ni prestopa, pri standardno maščenenem usnju pa nastopi prestop že po 18 oziroma 20 minutah, hkrati pa takšno usnje navzame trikrat več vode. Hidrofobni učinek PMS-4 je jasno izražen.

Tabela 4: Vpijanje vode in čas prehoda vode  
Table 4: Water absorption and time of penetration

mastilno sredstvo	vzorec	čas prehoda vode (h : min)	vpijanje vode (%)
KMS-1	repni del	0 : 20	82,91
	vratni del	0 : 18	103,00
PMS-4	repni del	>12 : 00	28,73
	vratni del	>12 : 00	31,09

– mehanske lastnosti

Rezultati v tabeli 5 kažejo predvsem razlike glede na predele vzorčene kože, manj pa odvisnost od tipa mastilnega sredstva.

Tabela 5: Mehanske lastnosti usnja, maščena z običajnim oz. polimernim mastilnim sredstvom

Table 5: Mechanical properties of leather, fatliquored with traditional or polymer fatliquoring agent

mastilno sredstvo	vzorec	raztržnost (daN/cm <sup>2</sup> )	raztezek (%)	nadaljnje trganje (N/mm)	trganje šivov (N/mm)
KMS-1	repni del	223,2	79	16,86	44,6
	vratni del	163,9	48	45,14	81,7
	trebušni del	255,9	54	24,75	60,9
PMS-4	repni del	113,6	74	22,17	56,5
	vratni del	196,7	83	69,57	57,6
	trebušni del	224,3	66	28,21	57,5

– organoleptična ocena usnja

Organoleptična ocena je bistvena pri ocenjevanju kvalitete usnja, saj še vedno ni ustreznih metod za merjenje mehko-be, otipa in kvalitete vlaken pri velurju.

Komisijko smo ocenili, da je razlika v barvi med različno maščena polovicama majhna, mehko-be je primerljiva, vendar pa so pri usnju maščenenem s polimernim mastilnim sredstvom vlakna krajša in poudarjena je zgradba svinjske kože (poravost).

### 3.2 Analiza odpadne mastilne kopeli

Rezultati v tabeli 6 kažejo, da je izčrpanje kopeli v obeh primerih zelo dobro. V primeru uporabe polimernega mastilnega sredstva je KPK enkrat večja, kot pri uporabi običajnega mastilnega sredstva, kar bi lahko pripisali drugačni kemijski sestavi polimernega mastilnega sredstva. Pri uporabi polimernega mastilnega sredstva sta večji tudi sušina in žarina izrabljene mastilne kopeli, večja žarina kaže na večji delež anorganskih snovi. Izčrpanje barve je zelo dobro, vendar je kopel pri postopku s PMS-4 motna in spektrofotometrični rezultati niso povsem zanesljivi.

Tabela 6: pH, KPK, sušina, žarina, preostala maščoba in izčrpanje barve v odpadni mastilni kopeli

Table 6: pH, COD, dry matter, ash, rest fat and exhaustion of dyestuff in spent fatliquoring bath

mastilno sredstvo	pH	sušina (g/l)	žarina (g/l)	preostale maščobe v kopeli (g/l)	izčrpanje barve (%)	KPK (mg O <sub>2</sub> /l)
KMS-1	3,96	7,66	2,80	0,161	99,95	8000
PMS-4	4,41	9,66	4,37	0,070	99,86	16000

#### 4 Ugotovitve

Pri uporabi polimernega mastilnega sredstva primerjalne analize usnja in odpadne mastilne kopeli kažejo naslednje značilnosti:

- izčrpanje mastilne kopeli je dobro,
- za razliko od klasičnega se polimerno mastilno sredstvo skoraj v celoti kemijsko veže na usnjeno snov,
- spremenjen je barvni ton usnja, usnjena vlakna so kratka, pore bolj izrazite,
- hidrofobirni in polnilni učinki so močno izraženi,
- vpliva na mehanske lastnosti usnja ni opaziti.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> Sheng, L., Deqing, Zonghui, L., Shuying, *JALCA* 84, 1989, 79
- <sup>2</sup> Ward, G. J., *Leather* 191, October 1989, 39
- <sup>3</sup> Barlow, J. R., Lesko, P. M., *JALCA* 88, 1993, 217
- <sup>4</sup> El A'mma A., Hoddes J., Lesko P., *JALCA* 88, 1993, 330
- <sup>5</sup> Kaussen M., *JALCA* 90, 1995, 76
- <sup>6</sup> Hodder J., *JALCA* 90, 1995, 82
- <sup>7</sup> Hollstein M., *Entfetten, Fetten und Hydrophobieren bei der Lederherstellung*, Bibliothek des Leders, Band 4, Umschau Verlag, Frankfurt am Main, 1987
- <sup>8</sup> Hummel O., Scholl F., *Atlas der Polymer und Kunststoffe Analyse*, Band 1, Verlag Chemie, 1984
- <sup>9</sup> Hummel O., Scholl F., *Atlas der Polymer und Kunststoffe Analyse*, Band 2, Verlag Chemie, 1984