

KRZYSZTOF ŚMIECHOWSKI¹⁾, JAN ŻARŁOK^{1)*}, JAN SKIBA¹⁾,
ELŻBIETA WARDZIŃSKA²⁾, PIOTR PENCZEK²⁾

Możliwości zastosowania żywic epoksydowych w procesie wyprawiania skór

Streszczenie — Omówiono, stosowane dotychczas, związki do garbowania skór naturalnych oraz nowej generacji polimerowe środki dogarbowująco-natłuszczające, w tym zwłaszcza żywice epoksydowe (ZE). Oznaczono temperaturę skurczu (miarę odporności hydrotermicznej), miękkość, właściwości higieniczne (sorpcję, desorpcję, przepuszczalność pary wodnej), a także zmiany kątów zwilżania w funkcji czasu (miarę hydrofobowości) skór garbowanych z zastosowaniem modyfikowanych ZE (MZE), jak również wskaźnik biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT₅) w odniesieniu do kąpielii dogarbowująco-natłuszczających. Na tej podstawie oceniano przydatność użytych MZE (tabela 1) w procesie wyprawiania skór. Stwierdzono, że wykorzystanie w tym procesie MZE nie pozwala na uzyskanie skór o zadawalającej odporności hydrotermicznej i korzystnych właściwościach higienicznych.

Słowa kluczowe: dogarbowywanie, modyfikowane żywice epoksydowe, skóra wyprawiona, odporność hydrotermiczna, właściwości higieniczne, hydrofobowość.

POSSIBILITY OF EPOXY RESINS APPLICATION IN THE TANNING PROCESS

Summary — Retannage agents used up till now and novel polymeric retannage — fat liquoring agents, especially epoxy resins (ZE), were discussed. The following properties of the leathers retanned with modified epoxy resins ZE (MZE) were investigated: shrinkage temperature (a measure of hydrothermal resistance, Table 4), softness (Table 5), hygienic properties (sorption, desorption, water vapor permeability, Table 7), and contact angle changes versus time (a measure of hydrophobicity, Table 6). The biochemical oxygen demand (BZT₅, Table 4) of retannage — fat liquoring bath was also determined. On this basis the usefulness of MZE used (Table 1) in the tanning process (Table 2) has been estimated. It was found that use of MZE in this process did not allow reaching the satisfactory hydrothermal resistance and hygienic properties of the leathers.

Key words: retannage, modified epoxy resins, leather, hydrothermal resistance, hygienic properties, hydrophobicity.

ODDZIAŁYWANIE EPOKSYDÓW ZE SKÓRĄ

Rozwój metod wyprawiania (garbowania) skór wiąże się z wykorzystywaniem coraz większej liczby różnego rodzaju związków chemicznych, w przeważającej mierze pochodzenia organicznego. Substancje te znajdują zastosowanie w procesach garbowania skór, gdyż nadają gotowym wyrobom specyficzne właściwości, których nie można uzyskać przy użyciu tradycyjnych związków garbujących pochodzenia naturalnego.

Niezależnie od szerokiej gamy dostępnych na rynku środków garbujących nadal poszukuje się doskonalszych i bardziej uniwersalnych preparatów; przykładem są tu nowej generacji polimerowe środki dogarbowująco-natłuszczające.

Korzystne może być w związku z tym zastosowanie w procesie wyprawiania skór żywic epoksydowych (ZE)

bądź produktów ich modyfikacji. Co prawda, materiały takie nie były dotychczas wykorzystywane w garbarstwie, ale wyniki badań — np. Bictore'a i in. [1] — pozwalają przypuszczać, że grupy reaktywne obecne w żywicach epoksydowych mogą trwale wiązać się chemicznie z grupami funkcyjnymi kolagenu [2, 3] stanowiącego podstawowy składnik skóry, a to predystynuje ZE do użycia w charakterze środków garbujących bądź dogarbowujących.

Aby jednak znalazły one zastosowanie w garbarstwie powinny tworzyć w wodzie stabilne emulsje, jest to bowiem podstawowy warunek ich wykorzystania w tradycyjnej metodzie wyprawiania skór. Ponieważ jednak znaczna część żywic epoksydowych nie tworzy emulsji w wodzie, dlatego też modyfikuje się je wprowadzając do makrocząsteczek grupy nadające produktom rozpuszczalność, dzięki której mogą powstawać stosunkowo trwale emulsje wodne dające się łatwo wprowadzić do skóry [4—6].

Kolejnym natomiast czynnikiem utrudniającym wnikanie żywic w głąb skóry są zbyt duże wymiary cząstek

¹⁾ Politechnika Radomska, Zakład Technologii Garbarstwa, ul. Chrobrego 27, 26-660 Radom.

²⁾ Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

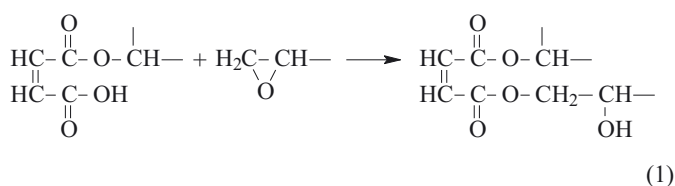
^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: zarlokj@onet.eu

powstającej emulsji. W takim przypadku proces garbowania nie zachodzi, albowiem cząstki użytych środków nie sieciują łańcuchów polipeptydowych, a jedynie osadzają się na powierzchni skóry lub spełniają rolę typowych wypełniaczy. Z powyższych względów właściwe przygotowanie emulsji ŻE przed operacją wprowadzania ich do skóry jest bardzo istotne [7].

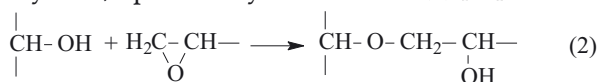
Żywice epoksydowe to produkty charakteryzujące się występowaniem w cząsteczce co najmniej dwóch trójczłonowych pierścieni epoksydowych. Utwardzanie takich żywic można przeprowadzać za pomocą katalizatorów inicjujących powstawanie wiązań między cząsteczkami na drodze polimeryzacji grup epoksydowych bądź w wyniku działania substancji sieciujących łańcuchy ŻE.

Z punktu widzenia zastosowania tych żywic w procesie wyprawiania skór najistotniejsza jest znana, korzystna możliwość utwardzania ich przy użyciu związków chemicznych zawierających grupy karboksylowe, hydroksylowe i aminowe, albowiem te właśnie grupy znajdują się w kolagenie — głównym składniku skóry [2, 3, 8—11].

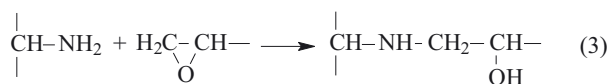
Sieciowanie żywic epoksydowych za pomocą związków zawierających grupy karboksylowe, np. pochodnej bezwodnika maleinowego ilustruje równanie (1):



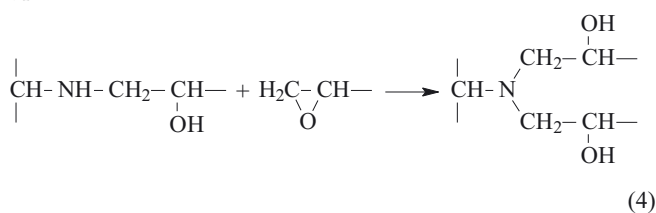
a z wykorzystaniem związków zawierających grupy hydroksylowe, np. celulozy — równanie (2) [12]:



Równanie (3) przedstawia podstawową reakcję między grupą aminową i pierścieniem epoksydowym [12] przebiegającą w procesie sieciowania ŻE przy użyciu związków z udziałem takich grup:



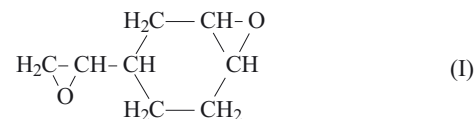
Tworzący się produkt addycji zawierający drugorzędowe grupy aminowe w podwyższonej temperaturze może dalej reagować z grupą epoksydową [równanie (4)]:



Ten drugi etap reakcji przebiega znacznie wolniej, a otrzymany polimer staje się nietopliwy i nierozpusz-

czalny. Powstająca trzeciorzędowa amina katalizuje dalszy proces sieciowania [12].

Pierwsze próby obróbki kolagenu żywicami epoksydowymi prowadzono z zastosowaniem związków małowcząsteczkowych. Do oceny zmian temperatury



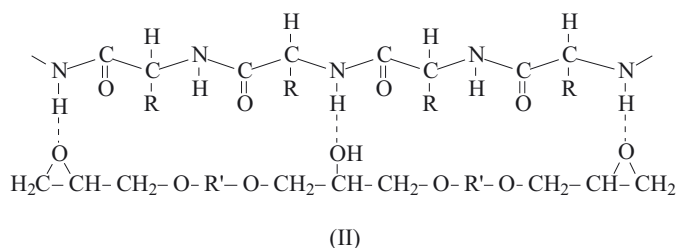
ditlenek 1-winylo-4-cykloheksenu
(1-winylo-4-epoksykloheksan)

skurczu kolagenu wykorzystano 2,5-proc. roztwory tlenu propylenu, epichlorohydryny lub ditlenku 1-winylo-4-cykloheksenu [wzór (I)] w 25-proc. alkoholu etylowym [13].

Stwierdzono, że jednofunkcyjny tlenek propylenu — w wyniku estryfikacji grup karboksylowych i rozerwania wiązań jonowych — nieznacznie zmniejsza odporność hydrotermiczną skóry obniżając temperaturę skurczu kolagenu o 2—3 °C. Epichlorohydryna w środowisku kwaśnym także zmniejsza odporność hydrotermiczną skóry, lecz w środowisku zasadowym powoduje wzrost temperatury skurczu o 22 °C, co tłumaczy się tworzeniem wiązań poprzecznych w reakcji epichlorohydryny z aminowymi i karboksylowymi grupami kolagenu.

Związek zawierający dwie grupy epoksydowe (ditlenek 1-winylo-4-cykloheksenu) zmniejsza natomiast temperaturę skurczu kolagenu o 12—15 °C, niezależnie od pH roztworu. Podczas płukania skóry wodą destylowaną w ciągu 14 dni temperatura ta nie uległa zmianie.

Wzór (II) pokazuje możliwości tworzenia wiązań wodorowych między grupami funkcyjnymi żywicy epoksydowej i kolagenu.



Celem naszej pracy było określenie wpływu dodanych do kąpieli dogarbowującej półfabrykat „wet-white” (por. dalszy tekst) modyfikowanych żywic epoksydowych na wybrane właściwości garbowanych skór.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Badaniami objęto półfabrykat skórzany „wet-white”, otrzymany przy użyciu środków garbujących na podstawie aldehydu glutarowego.

— Do dogarbowania zastosowano m.in. emulgowane w wodzie produkty modyfikacji grupami sulfonowymi żywic epoksydowych (MŻE) zsyntetyzowane w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie (tabela 1). Taki rodzaj modyfikacji żywic wybrano ze względu na oczekiwany efekt poprawy emulgowalności żywic w wodzie ułatwiającej jej wnikanie w głąb skóry i trwałe związanie żywicy z kolagenem.

Oprócz modyfikowanych żywic epoksydowych w procesie dogarbowywania i natłuszczania skór stosowano również:

— Relugan GTW — garbnik aldehydowy w postaci ok. 40-proc. wodnego roztworu modyfikowanego aldehydu glutarowego (BASF);

— Relugan RF — garbnik polimerowy na podstawie wodnego roztworu poliakrylanu (BASF);

— Quebracho — skondensowany, katechinowy garbnik roślinny (Unitan s.a. i c.a., Argentyna);

— Mimoza FS — skondensowany, katechinowy garbnik roślinny (Toresal Mimosa Limited/WED, Anglia);

— Lipoderm Licker PSE — syntetyczny środek natłuszczający odporny na sole chromu, o zawartości środka czynnego ok. 60 % (BASF);

— Roksol STX — środek natłuszczający do skór, mieszanina chlorowanych transestryfikowanych glicery-

T a b e l a 1. Modyfikowane żywice epoksydowe (MŻE) zastosowane w dogarbowywaniu skóry

T a b l e 1. Modified epoxy resins (MŻE) used in retannage process

Symbol MŻE	Symbol handlowy, nazwa
1E	TGETMP, eter triglicydydowy trimetylopropanu
2E	DGENPG, eter diglicydydowy glikolu neopentylowego
3E	DGEB, eter diglicydydowy butanodiolu
4E	EDGD (Epidian 5), eter diglicydydowy dianu [2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propanu]
5E	EDGPOPD, eter diglicydydowy diolu poli(oksypropylenowego)
4E'	Epidian 5 + inicjator sieciowania (KBF4)

dów kwasów tłuszczowych z dodatkiem węglowodórów alifatycznych (Rokita S.A.);

— Lipoderm Licker WF — anionowy środek natłuszczający, mieszanina złożona z siarczynowanych olejów naturalnych opartych na lanolinie i niejonowych środków powierzchniowo czynnych w wodzie (BASF);

— Trupel K — anionowy likier natłuszczający na podstawie naturalnego tłuszczu, lanoliny oraz emulgatorów anionowych (Chemipol Sp. z o.o.);

— Kwas mrówkowy cz.d.a. (POCh Gliwice).

T a b e l a 2. Metodyka natłuszczania i dogarbowywania półfabrykatów skór „wet-white” do stanu „crust” z wykorzystaniem MŻE

T a b l e 2. Methods of fat liquoring and retannage of „wet-white” leather to the „crust” state with use of MŻE

Etap procesu	Udział użytych środków % mas. ^{*)}	Temperatura, °C	Czas mieszania składników, min	pH	Uwagi
Dogarbowywanie I	woda, 100 MŻE, 10	30	120		
Dogarbowywanie II i natłuszczanie z barwieniem	Relugan GTW, 3 Lipoderm Licker PSE, 2 Relugan RF, 3 Roksol STX, 2 Mimoza FS, 3 Quebracho, 3 Roksol STX, 3 Lipoderm Licker WF, 1,5 Trupel K, 2 woda, 150 barwnik, 1 HCOOH, 2,5		60 20 10 10 60 20 50	3,2	przed wprowadzeniem składników rozcieńczyć je 1:3 (temp. 40 °C) przed wprowadzeniem składnik zemulgować 1:4 (temp. 60 °C) zemulgować 1:4 zemulgować 1:4 (temp. 60—70 °C) zemulgować 1:4 składnik rozcieńczyć w 3 porcjach H ₂ O jw.
Kąpiel zlać					
plukanie I	woda, 200 HCOOH, 0,5	20	10		
Kąpiel zlać					
plukanie II odleżenie platerowanie suszenie	woda, 200	20			

^{*)} % mas. — zawartość procentowa w stosunku do masy operacyjnej skóry.

Dogarbowywanie

Próby prowadzono w skali 1/4-technicznej, w bębnie garbarskim firmy Specht wg metodyki przedstawionej w tabeli 2.

Metody badań

Po zakończeniu procesu dogarbowywania półfabrykatu „wet-white” modyfikowanymi żywicami epoksydowymi poddawano analizie wyczerpane kąpiele dogarbowujące i otrzymane próbki skóry, określając następujące właściwości:

— **Temperaturę skurczu** (T_S), tj. najniższą temperaturę, w której rozpoczyna się denaturacja (skurcz) kolagenu. Wartość T_S wiąże się ze stopniem wygarbowania skóry. Oznaczano ją wg PN-EN ISO 3380 za pomocą urządzenia, w którym na próbkę skóry umieszczoną w środowisku wodnym oddziałuje podwyższona temperatura.

— **Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu** (BZT_5) stanowiące miarę organicznego zanieczyszczenia wody, które może ulec biologicznej degradacji. Wskaźnik ten określano za pomocą testera Oxi Top w mg O_2 /l ścieków (kąpiel wyczerpana po dogarbowywaniu prefabrykatu skóry przy użyciu MŻE) po 5 dobach przechowywania w temp. 18–20 °C.

— **Miękkość skór** oznaczano wg PN-EN ISO 17235 przy użyciu aparatu ST 300 IUP/36 Test Instrument wyprodukowanego przez BLC Leather Technology Centre Northampton UK, z pierścieniem średnicy 20 mm, w warunkach stałej zawartości wilgoci w próbkach wynoszącej ok. 16 %. Wartość miękkości odczytuje się zgodnie ze skalą od 0 do 6; 0 — skóra najbardziej twarda, 6 — najbardziej miękka. Przed pomiarem próbki klimatyzowano w komorze w temp. 20 °C i w warunkach stałej wilgotności powietrza 65 %.

— **Przepuszczalność pary wodnej** oceniano wg PN-EN ISO 14268. Zasada metody polega na ustaleniu masy pary wodnej przenikającej z przestrzeni o wyższej do przestrzeni o niższej prężności pary, przez określoną powierzchnię próbki w określonym czasie. Miarą przepuszczalności jest ilość wilgoci przepuszczonej przez próbkę skóry i zaabsorbowanej przy użyciu środka suszącego.

— **Sorpcję i desorpcję pary wodnej** wg PN-EN 12746 wyznaczano na podstawie procentowej zawartości pary wodnej pochłoniętej (sorpcja) w określonym czasie przez uprzednio klimatyzowaną (65 % wilgotności względnej, temp. 20 °C) próbkę umieszczoną w przestrzeni o wilgotności względnej 85 % lub 95 %, a następnie oddanej (desorpcja) w określonym czasie przez próbkę umieszczoną po procesie sorpcji w przestrzeni o wilgotności względnej 45 %.

— **Kąt zwilżania** klimatyzowanych (65 % wilgotność powietrza, temp. 20 °C) próbek dogarbowanych skór mierzono przy użyciu urządzenia przeznaczonego do

badania zjawisk powierzchniowych (goniometru), opracowanego i wykonanego w Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu. Kąt zwilżania wyliczano metodą „geometrii kropli” (2 μ l) z wykorzystaniem równania Laplace’a—Younga.

— **Zawartość substancji niezwiązanej** wg PN-P-22114:1974 oznaczano w aparacie Soxhleta określając udział wyekstrahowanych przy użyciu rozpuszczalnika (eteru naftowego) tłuszczu i innych substancji niezwiązanych ze skórą, w tym MŻE.

— **Wydajność powierzchni** czyli wskaźnik określający straty powierzchni skór dogarbowanych obliczano na podstawie zmiany wymiarów liniowych kwadratu skóry o powierzchni 10 × 10 cm przed i po dogarbowywaniu. Wydajność powierzchniowa to stosunek pola powierzchni próbki po dogarbowaniu do pola powierzchni próbki przed dogarbowaniem, wyrażony w procentach.

— **Masę suchej pozostałości** w kąpeli wyczerpanej wyznaczano metodą wagową. Odważoną w naczynku wagowym z dokładnością do 0,0001 g masę 1 g kąpeli suszono w suszarce laboratoryjnej w temp. 105 °C. Ubytek masy określano w odstępach co 1 h, do uzyskania powtarzalności trzech ostatnich wyników wg równania (5):

$$X = \frac{m_2}{m_1} \cdot 1000 \text{ (g/kg)} \quad (5)$$

gdzie: X — zawartość suchej masy (pozostałości z kąpeli), m_1 — masa próbki przed suszeniem, m_2 — masa próbki po wysuszeniu.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Przedstawione w tabeli 3 wyniki oznaczeń zawartości substancji niezwiązanych (wyekstrahowanych) wskazują na stopień wnikania (absorpcji) w głąb skóry modyfikowanych żywic epoksydowych wprowadzanych w procesie dogarbowania. Obliczone wydajności powierzchni skór (tabela 4) świadczą o zmianach tej powierzchni po dogarbowaniu; największe straty wykazują dogarbowane półfabrykaty po suszeniu próżniowym (próbki z symbolem cp). Charakterystyczne jest też, że wymiary wzdłuż linii grzbietowej ulegają na ogół zwiększeniu podczas gdy wszerek (w poprzek tej linii) — zmniejszeniu; wyjątek stanowią próbki skóry o numerze 5.

Jak widać z tabeli 4 zaproponowane rozwiązanie technologiczne nie pozwala niestety na uzyskanie skóry o odporności hydrotermicznej porównywalnej z odpornością skór chromowych ($T_S > 100$ °C). Można natomiast stwierdzić, że zastosowanie środka dogarbowującego na podstawie żywicy 3E (wg tabeli 1) daje w efekcie półfabrykat skórzany o najwyższej odporności hydrotermicznej ($T_S = 83$ °C). Jednakże największym mankamentem wydaje się być trudność wprowadzenia MŻE w głąb struktury skóry o czym mogą świadczyć wyniki oceny organoleptycznej otrzymanych produktów, a także wartości masy suchej pozostałości wyczerpanych kąpeli (por. tabela 3).

T a b e l a 3. Zawartość żywicy w kąpeli wyczerpanej^{*)} i w skórze^{**)} poddanej obróbce

T a b l e 3. Epoxy resin content in the bath and the leather

Numer próbki skóry	Rodzaj MŻE	Zawartość substancji niezwiązanych ze skórą w stosunku do suchej masy skór, %	Sucha pozostałość w kąpeli wyczerpanej, g/kg	
			dogarbowującej	dogarbowującej po przesączeniu przez filtr
1	1E	0,49	54,7	43,0
2	2E	0,96	32,4	24,9
3	3E	1,30	34,1	31,3
4	4E	0,55	10,8	10,4
5	5E	4,71	21,2	17,3
7	woda (bez MŻE)	1,26	10,8	10,7

^{*)} Masa suchej pozostałości kąpeli wyczerpanych.

^{**)} Ilość substancji wyekstrahowanych ze skór eterem naftowym.

T a b e l a 4. Wyniki badań półfabrykatu „wet-white” na różnym etapie obróbki skór oraz wskaźnik BZT₅ kąpeli wyczerpanej

T a b l e 4. Results of the tests of „wet-white” at different stages of leather treatment, and BZT₅ index of the bath

Symbol próbki ^{*)}	Rodzaj MŻE	Temperatura skurczu °C	BZT ₅ mg O ₂ /dm ³	Wydajność powierzchni skóry, %	Wymiary liniowe próbek skór cm × cm wzdłuż × wszerz
0cp ^{**)}	—	80	—	104,5	11,0 × 9,5
1w	1E	65	600	94,5	10,5 × 9,0
1c	1E	75	—	99,4	10,8 × 9,2
1cp	1E	—	—	76,0	9,5 × 8,0
2w	2E	67	800	95,0	10,0 × 9,5
2c	2E	79	—	96,0	10,2 × 9,4
2cp	2E	—	—	90,2	9,8 × 9,2
3w	3E	64	700	112,0	11,8 × 9,5
3c	3E	83	—	106,2	11,3 × 9,4
3cp	3E	—	—	94,5	10,5 × 9,0
4w	4E	62	—	99,0	10,6 × 9,3
4c	4E	78	—	101,2	11,0 × 9,2
4cp	4E	—	—	90,5	10,4 × 8,7
5w	5E	63	800	102,0	10,4 × 9,8
5c	5E	74	—	93,0	10,0 × 9,3
5cp	5E	—	—	87,0	8,5 × 10,2
6w	4E'	65	—	—	—
7w	woda	72	400	—	—
7c	woda	—	—	—	—
7cp	woda	—	—	—	—

^{*)} w — półfabrykat „wet-white” dogarbowywany przy użyciu MŻE, c — półfabrykat „crust” („wet-white” po dogarbowaniu, natłuszczeniu, barwieniu, płukaniu i suszeniu w stanie swobodnym), cp — półfabrykat „crust” po suszeniu próżniowym.

^{**)} Półfabrykat „crust” po suszeniu próżniowym niedogarbowywany.

Kolejnymi badaniami (odporności hydrotermicznej, stopnia wyczerpania się MŻE z kąpeli, masy suchej pozostałości w kąpeli oraz wartości BZT₅, miękkości skór, a także zmiany ich wymiarów liniowych) objęto dogarbowane półfabrykaty: „wet-white” (w), wysuszone nas-

tępnie w stanie swobodnym „crust” (c) oraz poddane suszeniu próżniowemu „crust” (cp) (tabele 4 i 5) i kąpiele wyczerpane.

T a b e l a 5. Miękkość półfabrykatów „crust” po suszeniu próżniowym

T a b l e 5. Softness of the „crust” semi-finished product

Symbol próbki	Miękkość (w skali 0—6)
0cp	1,3
1cp	0,5
2cp	0,8
3cp	0,7
4cp	0,7
5cp	0,9

Ze wszystkich badanych próbek najbardziej miękkie okazały się skóry otrzymane z półfabrykatu „wet-white” dogarbowanego bez udziału MŻE (próbka 0cp, tabela 5) natomiast pozostałe półfabrykaty „crust” uzyskane przy użyciu MŻE odznaczają się zdecydowanie mniejszą miękkością.

W tabeli 6 przedstawiono zmiany wartości kąta zwilżania (w funkcji czasu) jaki tworzy kropla wody na powierzchniach otrzymanych półfabrykatów skór typu „crust”. Wartości dotyczące różnych próbek świadczą o tym, że dogarbowanie skór przy użyciu MŻE zwiększa ich hydrofobowość, czego wyrazem jest dłuższy czas wnikania kropli wody w tak przygotowaną skórę w porównaniu z czasem wnikania określonym dla półfabrykatu „crust” otrzymanego bez udziału MŻE (próbka 7c).

Operacja suszenia próżniowego półfabrykatów „crust” na ogół dodatkowo zwiększa odporność na wnikanie wody (szybkość zmian kąta zwilżania), co również można zauważyć porównując dane z tabeli 6 (próbki oznaczone symbolami c i cp). W przypadku próbki 5c, po suszeniu próżniowym obserwuje się bardzo wyraźny spadek hydrofobowości jej powierzchni.

T a b e l a 7. Wyniki badań higienicznych właściwości wyprawianych skór

T a b l e 7. Hygienic properties of leathers

Symbol próbki	Sorpcja pary wodnej, %	Desorpcja pary wodnej, %	Przepuszczalność pary wodnej mg/(10 cm ³ · 24 h)
0cp	6,1	1,7	595
1cp	5,1	0,9	280
2cp	5,3	1,5	225
3cp	5,6	1,4	215
4cp	6,0	2,4	290
5cp	6,1	1,3	280

W tabeli 7 zestawiono wyznaczone wartości sorpcji, desorpcji oraz przepuszczalności pary wodnej otrzymani-

T a b e l a 6. Zmiany (w funkcji czasu) kąta zwilżania półfabrykatów skór dogarbowywanych za pomocą MŻE
T a b l e 6. Time dependence of contact angle of leather semi-finished product retanned with MŻE

Symbol próbki	Kąt zwilżania (θ) po czasie t (w min)																		
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1cp	72,7	65,8	62,4	59,4	55,9	53,6	51,4	48,6	46,5	44,7	41,5	39,1	35,9	32,6	30,3	26,7	23,2	20,4	17,6
2cp	Kąt zwilżania (θ) po czasie t (w min)																		
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24						
2cp	76,7	58,5	53,5	50,8	42,1	35,6	31,3	26,7	22,3	17,1	15,8	—	—						
3cp	Kąt zwilżania (θ) po czasie t (w min)																		
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
3cp	70,9	48,7	42,6	38,6	33,7	28,5	24,6	19,8	15,5	10,4	8,2	—	—						
(w s)	Kąt zwilżania (θ) po czasie t																		
	0	40	80	120	160	200	240	280	320										
4c	70,9	42,6	34,1	29,5	24,5	17,8	11,2	—	—										
(w min)	Kąt zwilżania (θ) po czasie t (w min)																		
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13					
4cp	66,2	43,9	41,6	39,5	34,2	31,9	29,3	26,0	23,7	18,2	16,6	13,8	—	—					
5c	Kąt zwilżania (θ) po czasie t (w min)																		
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28				
5c	84,1	71,6	67,5	66,5	59,5	56,5	47,7	41,9	35,5	28,2	22,6	18,0	—	—	—				
5cp	Kąt zwilżania (θ) po czasie t																		
	0	1	2	3	4	5	6	7											
5cp	50,4	36,0	30,0	26,1	18,7	12,3	8,2	—											
(w s)	Kąt zwilżania (θ) po czasie t																		
	0	5	10	15	20	25													
7c	76,5	54,8	40,8	26,9	18,3	—													
(w min)	Kąt zwilżania (θ) po czasie t (w min)																		
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5							
7cp	71,0	48,8	42,9	34,3	33,5	29,0	24,5	20,7	16,0	10,8	7,0	—							

wanych półfabrykatów „crust”. Z przedstawionych danych wynika, że użycie do dogarbowywania skór wodnych roztworów MŻE nie wpływa wyraźnie na sorpcję i desorpcję próbek, zmniejsza natomiast zdecydowanie przepuszczalność pary wodnej.

PODSUMOWANIE

Zaproponowane rozwiązania technologiczne wykorzystujące do dogarbowywania półfabrykatów skór „wet-white” modyfikowane żywice epoksydowe nie pozwalają na uzyskanie materiału o zadowalającej odporności hydrotermicznej. Stopień wniknięcia MŻE w głąb skóry również nie jest zadowalający, o czym świadczy zarówno duża wartość wskaźnika BZT₅ kąpielii po dogarbowaniu, jak i niewielka zmiana miękkości gotowych produktów. Wyniki oznaczeń kąta zwilżania przez wodę powierzchni dogarbowanych z zastosowaniem MŻE półfabrykatów „crust” wskazują na wyraźne zwiększenie hydrofobowości oraz zmniejszenie przepuszczalności pary wodnej wywołane obecnością tych żywic.

LITERATURA

1. Bictore E. H., Gruber H. A., Mellon E. F.: *J. Am. Leather Chemists Assoc.* 1964, **59**, 15.
2. Lasek W.: „Kolagen — chemia i wykorzystanie”, WNT, Warszawa 1978, str. 73—85.
3. Reich G.: „Kolagen — zarys metod, wyniki i kierunki badań”, WNT, Warszawa 1970, str. 103.
4. Śmiechowski K., Żarłok J.: „The researches into the possible use of epoxy resins in the leather-tanning process”, International Conference „Baltic Textile & Leather”, Kaunas—Vilnius, Lithuania, 11—12 września 2003, materiały.
5. Żarłok J., Śmiechowski K.: „The use of modified epoxy resins to obtain a semi-finished product wet-white”, International Conference „Baltic Textile & Leather”, Kaunas—Vilnius, Lithuania, 11—12 września 2003, materiały.
6. Śmiechowski K., Żarłok J., Skiba J., Penczek P., Wardzińska E.: „Badania nad wpływem pH kąpielii, przy wprowadzaniu modyfikatorów żywic epoksydowych do skór zagarbowanych pochodną aldehydu

- glutarowego, na efekt dogarbowania", prace naukowe nr 22, ITE Radom 2003, str. 243—246.
7. Śmiechowski K., Żarłok J., Skiba J.: „Badania wielkości cząstek emulsji modyfikowanych żywic epoksydowych”, prace naukowe nr 22, ITE Radom 2003, str. 227—234.
 8. Urbaniak M., Grudziński K.: *Polimery* 2007, 52, 117.
 9. Urbaniak M., Grudziński K.: *Polimery* 2007, 52, 255.
 10. Wiśniewski M., Sionkowska A., Kaczmarek H., Lazare S., Tokarev V.: *Polimery* 2007, 52, 259.
 11. Urbaniak M.: *Polimery* 2008, 53, 537.
 12. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pieli-chowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, WNT, Warszawa 2002.
 13. Rodina O. N.: „Izuczenie dublenia epoksydowymi smolami w sočetańii s osnovnymi zolami hroma”, Kandidatskaja dissertacija, MTCILP, Moskwa 1968.

Otrzymano 17 VII 2008 r.

POLITECHNIKA KRAKOWSKA im. Tadeusza Kościuszki
Katedra Mechaniki Doświadczalnej i Biomechaniki
zaprasza na
XII Seminarium „TWORZYWA SZTUCZNE W BUDOWIE MASZYN”
Kraków, 28—30 września 2009 r.

Seminarium o najdłuższej w Polsce tradycji, organizowane cyklicznie, co 3 lata od 1976 roku, stało się miejscem kontaktu specjalistów i wymiany informacji w zakresie zagadnień teoretycznych i praktycznych, związanych z konstrukcyjnymi zastosowaniami i modyfikacjami materiałów polimerowych. W ostatnich latach ta tematyka uległa rozszerzeniu o zagadnienia aplikacji materiałów polimerowych w medycynie oraz o problemy recyklingu wyrobów polimerowych.

Przewodniczący Komitetu Naukowego — Prof. dr hab. inż. Stanisław MAZURKIEWICZ

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego — Dr inż. Stanisław KUCIEL

Program naukowy Seminarium:

- Nowoczesne metody badań polimerów
- Kształtowanie właściwości i modyfikacja polimerów
- Nanokompozyty i kompozyty na podstawie polimerowej
- Przetwórstwo polimerów oraz budowa form i maszyn przetwórczych
- Materiały polimerowe w medycynie
- Nowe aplikacje i rozwiązania konstrukcyjne elementów z materiałów polimerowych
- Polimery przyjazne dla środowiska i zagadnienia recyklingu wyrobów
- Materiały polimerowe dla przemysłu.

Program naukowy obejmuje sesje plenarne (20 min), sekcje tematyczne (komunikaty — 10 min) oraz sesję plakatową (ustna prezentacja — 5 min).

Przewidywana jest publikacja recenzowanych materiałów w *Czasopiśmie Technicznym* (4 pkt. wg MNiSW).

Najlepsze referaty wybrane przez Komitet Naukowy zostaną opublikowane w miesięczniku *Polimery* (20 pkt.).

Oplata konferencyjna — 1000 PLN (po 10 lipca 2009 r. — 1200 PLN), uczestnicy studiów doktoranckich — 800 PLN, uczestnictwo bez noclegu — 650 PLN.

Koszt uczestnictwa obejmuje: druk recenzowanych Materiałów Konferencyjnych, wyżywienie, zakwaterowanie (2 noce) w Hotelu „ROYAL” (naprzeciw Wawelu), oraz udział w imprezach towarzyszących.

Termin zgłoszenia udziału w Seminarium: **31 marzec 2009 r.**

Termin nadesłania tekstu referatu/komunikatu: **10 czerwiec 2009 r.**

Zapraszamy firmy zainteresowane promocją swoich wyrobów i usług oraz poszukujące nowych rozwiązań do aktywnego uczestnictwa w Seminarium.

Informacje: dr inż. Aneta Liber-Kneć (Sekretarz) tel: 0 12 6283345, 0 12 6283338, 605 064 562, fax: 0 12 6283370, e-mail: aliber@pk.edu.pl, adres: Instytut M-1, „SEMINARIUM TWORZYWA SZTUCZNE”, Al. Jana Pawła II 37, 31-864 KRAKÓW.

<http://www.mech.pk.edu.pl/semts>