

УДК 675.046

**ШЛЯХИ ПОСИЛЕННЯ АДГЕЗІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ ПОКРИТТЯМ І
ШКІРОЮ**

Е. Є. КАСЬЯН

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті наведено результати розгляду шляхів посилення адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі полімерними матеріалами і композиціями. Запропоновано структурно-хімічні моделі нових полімерів з підвищеними адгезійними властивостями, які отримують шляхом введення до їх складу різноманітних реакційноздатних функціональних груп на стадії синтезу чи додаткової модифікації

Сучасне оздоблення шкіряного напівфабрикату передбачає створення комплексу властивостей покриття і готової шкіри, що мають задовольняти технологічним, експлуатаційним і естетичним вимогам та забезпечувати комфортність і тривале використання шкіряних виробів. Важливу роль у процесі оздоблення шкіряного напівфабрикату і в період експлуатації шкіряних виробів відіграє явище адгезії, оскільки адгезійна міцність полімерного покриття до шкіри істотно впливає на його експлуатаційні характеристики, надійність і тривале використання виробу. У зв'язку з цим проблема забезпечення високої адгезійної міцності має першочергове значення при формуванні покриття на шкірі.

Однак, на сьогодні у шкіряній технології не існує спеціальних полімерів «адгезійного призначення», здатних забезпечити високу адгезійну міцність покриття до шкіри. Практично відсутні роботи по створенню таких полімерних плівкоутворювачів з підвищеними адгезійними властивостями для оздоблення шкір. Застосування ж традиційних полімерних матеріалів у процесі оздоблення не завжди дозволяє отримати високі й стабільні показники адгезії покриття до шкіри та регулювати їх залежно від стану лицьової поверхні шкіряного напівфабрикату та призначення готової продукції.

Головним способом підвищення адгезії покриття до шкіри до цього часу вважають облагородження лицьової поверхні напівфабрикату та його додаткове імпрегнування просочувальними чи непігментованими грунтами, здатними покращити ефект механічного заклинювання полімеру в пористій структурі дерми, що є цілком неприйнятним у сучасних умовах виробництва еластичних шкір з природною лицьовою поверхнею і якомога тоншим покриттям [1].

При цьому недостатньо уваги приділяється посиленню специфічної адгезії, пов'язаної з хімічною взаємодією активних центрів поверхонь полімерного адгезиву та білкового субстрату, яка, як було виявлено [2, 3], відіграє важливу роль в оздобленні шкір сучасного асортименту саме зі збереженою природною лицьовою поверхнею.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом досліджень є процес адгезійної взаємодії, що проявляється під час формування полімерного покриття на лицьовій поверхні шкіряного напівфабрикату. В роботі використано теоретичні уявлення про поліфункціональну природу колагену й полімерних матеріалів, а також уточнені уявлення про передумови виникнення і природу адгезійних явищ у процесі формування покриття на шкірі, що створюють основу для розробки загальних підходів до управління фізико-хімічними процесами виникнення адгезійної взаємодії полімерного адгезиву і білкового субстрату.

Постановка завдання

Метою дослідження є визначення шляхів посилення адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі полімерними матеріалами та композиціями. Вирішення цього завдання має практичне спрямування і є проміжним ланцюгом між фундаментальними і прикладними проблемами адгезійних явищ на поверхні шкіряного напівфабрикату при формуванні полімерного покриття.

Результати та їх обговорення

Враховуючи, що адгезія, насамперед, є поверхневим явищем, необхідно розглянути усі можливі напрямки впливу на характеристики поверхні шкіри та покриття, беручи до уваги дві основні якості полімерів – їх поверхневу енергію та рухливість макромолекул. Оскільки шкіряний субстрат і полімерний адгезив мають близьку хімічну природу, тобто являються природною і синтетичною високомолекулярними сполуками, та, за великим рахунком, загальні закономірності зміни їх молекулярної й надмолекулярної структур, можна виділити два загальні напрямки впливу на їх молекулярну структуру з метою посилення адгезійної здатності шкіри і покриття.

1. Підвищення ефективності адгезійної взаємодії пов'язано із впливом хімічної природи і стану поверхні субстрату. Тому підготовка шкіряного субстрату, що відбувається при виконанні технологічних процесів, особливо післядубильних і фарбувально-жирувальних, має бути спрямована на забезпечення умов повного змочування, створення необхідних знаку та величини заряду поверхні, а також збільшення кількості активних центрів як основних чинників адгезійної взаємодії.

2. З метою надання полімерному адгезиву підвищених адгезійних характеристик постає завдання введення до його складу різноманітних реакційноздатних функціональних груп на стадії синтезу чи за допомогою додаткової модифікації. Така обробка дозволить підвищити вірогідність міжфазної взаємодії та утворення міцних адгезійних зв'язків за рахунок наявності активних функціональних груп.

Високомолекулярні сполуки, природа яких відповідає даним умовам або наближається до них, мають бути віднесені до групи спеціальних полімерів адгезійного призначення. Необхідність у створенні таких продуктів безперечна, оскільки на даному етапі в якості адгезивів використовують, як правило, полімери загального (наприклад, конструкційного) призначення, до комплексу характеристик яких адгезійна здатність як основний показник не входить.

Для забезпечення вимог, що ставляться до сучасних адгезивів, полімери загального призначення можна використати лише в поєднанні з численними спеціальними добавками, що підвищує число компонентів у системі й різко ускладнює прогнозування її властивостей. Імовірно, у кожному конкретному випадку і технічно, й економічно більше виправданим є застосування матеріалів з більш вузьким, але таким, що максимально відповідають технологічним вимогам, спектром властивостей, у даному випадку – адгезійних. Шляхом до отримання полімерів з підвищеними адгезійними властивостями, як зазначалось, є введення до їх складу різних реакційноздатних функціональних груп під час синтезу полімерів або приготування покривних композицій.

Враховуючи, що найбільш поширеними плівкоутворювачами для покривного фарбування шкір є поліакрилові та поліуретанові, необхідно створити на основі їх складових нові матеріали, які б забезпечили необхідні адгезійні характеристики покриття на шкірі. Спрямований синтез таких полімерів із заздалегідь заданими адгезійними властивостями являє собою складне завдання, оскільки їхні

макромолекули повинні містити велику кількість окремих фрагментів з різними функціональними навантаженнями. Тому необхідно розглянути деякі загальні шляхи отримання таких полімерів.

Перш за все, слід обирати полімери, що мають високу рухливість полімерних ланцюгів, а також враховувати їх когезійні властивості і здатність до утворення донорно-акцепторних (координаційних) зв'язків [4, 5]. Також необхідно брати до уваги реологічні властивості системи та фізико-механічні властивості отриманих покриттів.

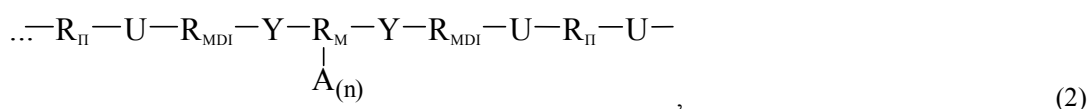
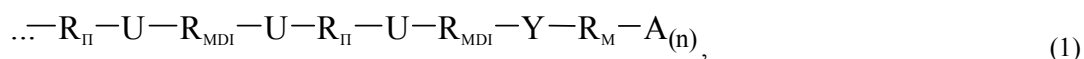
Поліуретани мають лінійну чи розгалужену структуру завдяки своїй хімічній природі, різну довжину полімерного ланцюга та наявність різноманітних функціональних груп. Реакційноздатні функціональні групи (ізоціанатні) поліуретани містять лише в органічних розчинах, оскільки при взаємодії з водою в емульсійних і дисперсійних системах ці групи успішно блокуються. Тому у структуру поліуретанів необхідно при синтезі вводити складові з набором функціональних груп, частина яких прийме участь у взаємодії при утворенні уретанового полімеру, а решта залишиться вільною і матиме змогу взаємодіяти в процесі формування покриття з активними центрами шкіряного напівфабрикату та хімічними реагентами у ньому.

Акрилати можуть мати у своїй структурі одну чи декілька функціональних груп, однак вони схильні до створення асоціатів (димерів, тримерів тощо) за рахунок утворення водневих та інших Ван-дер-Ваальсових зв'язків, що звичайно, знижує їх реакційну та адгезійну здатність. Тому акрилові полімери необхідно модифікувати з метою стабілізації їх структури і збільшення кількості реакційноздатних функціональних груп, а також з метою збільшення активності їх макромолекул.

Користуючись дослідженнями Дерягіна Б.В. [6], що характеризують активність ряду функціональних груп у полімері, для отримання плівкоутворювачів з підвищеними адгезійними властивостями необхідно обирати співполімери, що мають у своєму складі метилакрилову складову, для забезпечення необхідних реологічних властивостей, та різні функціональні групи типу карбоксильних (аміно-, гідроксо-, карбонільних тощо). Представниками таких поліакрилатів є співполімери метилакрилату, бутилакрилату й метакрилової кислоти МБМ-3 і МБМ-3Е, що вміщують у своєму складі карбоксильні та гідроксильні функціональні групи.

Отже, з огляду на існуючі теоретичні уявлення в області покриттєвого фарбування та результати попередніх експериментальних досліджень, слід запропонувати декілька структурних схем (*структурно-хімічних моделей*) полімерних матеріалів з підвищеними адгезійними властивостями.

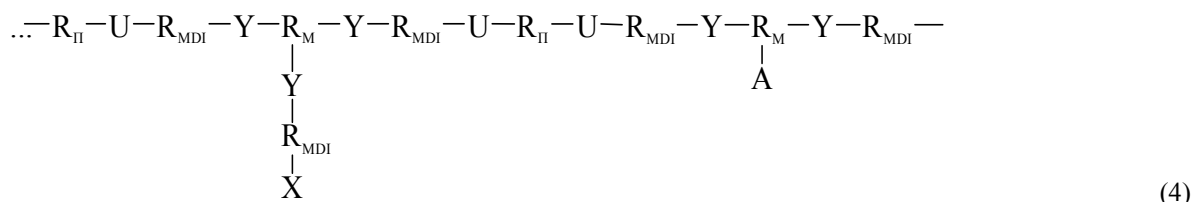
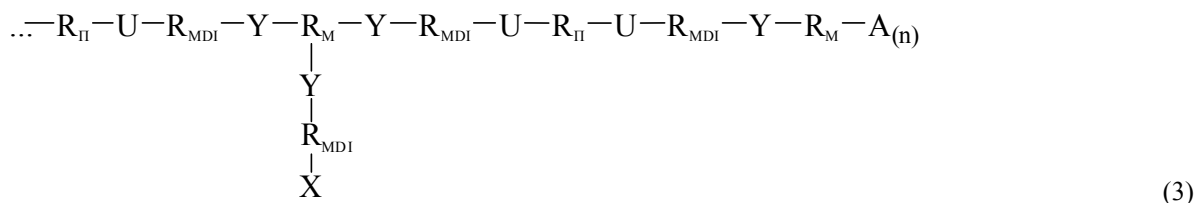
При створенні поліуретанових сполук з підвищеними адгезійними властивостями доцільно включати до їх складу фрагменти різної природи на стадії росту макромолекул. Модифікатор з n активними групами A має бути введений у систему при синтезі, в еквімолярних співвідношеннях з передполімером (макродіізоціанатом) MDI та подовжувачем PI (схеми (1), (2)).



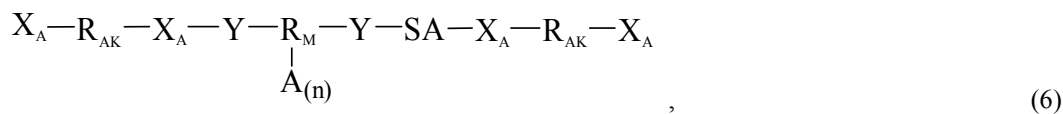
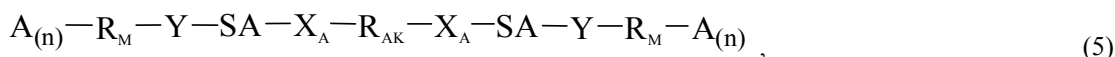
де R_{MDI} – радикал макродіізоціанату; R_{II} – радикал подовжувача ланцюга; U – угруповання (уретанове, сечовинне, амідне), що виникає в результаті взаємодії макродіізоціанату з подовжувачем; R_M – модифікатор з n активними групами; Y – угруповання, що виникає в результаті взаємодії макродіізоціанату з модифікатором; A – активна група модифікатора.

Це дозволить створити лінійний полімерний ланцюг, що вміщує декілька реакційноздатних функціональних груп, які забезпечать утворення найбільш енергетичних міжфазних зв'язків (наприклад, при наявності валентних – додатково іонних, а при наявності Ван-дер-Ваальсових – додатково валентних).

Використання при синтезі надлишку MDI , тобто надлишку ізоціанатних груп, дозволить отримати розгалужені просторові структури (3), (4), які також будуть вмішувати в бічних ланцюгах активні групи X з підвищеною рухливістю, і завдяки своєму розташуванню здатні до взаємодії як з активними центрами шкіряного напівфабрикату, так і з сусідніми ланцюгами (тобто здатними до структурирування). Наявність таких груп призведе до закономірного росту адгезійних властивостей.



У наведених структурних схемах (5) і (6) акрилових полімерних матеріалів з підвищеними адгезійними властивостями радикали R_{AK} , що являють собою співполімерні сегменти, забезпечують достатню рухливість полімерних ланцюгів при утворенні адгезійного контакту. Групи X_A акрилату, розташовані по всій довжині полімерного ланцюга, створюють умови, необхідні для взаємодії з модифікатором R_M та структуруючим агентом SA . Кінцеві групи A забезпечують підвищення реакційної здатності макромолекул, тобто збільшення густини міжфазних хімічних зв'язків. Структуруючий агент виконує подвійну функцію: для регулювання фізико-механічних характеристик покривної плівки та як проміжна ланка для забезпечення міцного хімічного зв'язку між поліакрилатом і модифікатором.



де R_{AK} – радикал співполімеру акрилату; X_A – функціональна група акрилату; SA – структуруючий агент; R_M – модифікатор з n активними групами; Y – функціональна група модифікатора, що приймає участь у взаємодії; A – активна група модифікатора.

При цьому модифікатор зі своїми активними групами *A* може розташовуватись або всередині полімерного ланцюга адгезійного матеріалу, або ж приєднуватись на його кінцях. У другому варіанті на кінцях полімеру можуть бути розміщені також реакційноздатні групи акрилату.

Таким чином, створення нових продуктів різних класів відповідно до запропонованих моделей полімерів адгезійного призначення має забезпечити помітне зростання міцності відповідних адгезійних з'єднань, підтверджуючи тим самим справедливність існуючих уявлень про закономірності підвищення адгезійної здатності полімерів.

Висновки

На основі проведених теоретичних і експериментальних досліджень запропоновано структурно-хімічні моделі полімерних матеріалів з підвищеними адгезійними властивостями, які можна отримати шляхом введення при синтезі нових сполук певних модифікаторів з декількома реакційноздатними функціональними групами, що забезпечать утворення найбільш енергетичних міжфазних зв'язків, та шляхом хімічної модифікації полімерів з наявними функціональними групами такими реагентами, що підвищують реакційну здатність макромолекул і збільшують число міжфазних хімічних адгезійних зв'язків.

Запропоновані структурно-хімічні моделі полімерних матеріалів з підвищеними адгезійними властивостями є основою для цілеспрямованого створення таких полімерів і покривних композицій на їх основі та виявлення залежності між їх хімічною природою і адгезійною здатністю, що забезпечить тим самим необхідні умови для прогнозованого підвищення адгезійної взаємодії.

ЛІТЕРАТУРА

1. Технологія і матеріали виробництва шкіри: навчальний посібник / Данилкович А.Г., Мокроусова О.Р., Охмат О.А.; під ред. А.Г.Данилковича. –К.: Фенікс, 2009. – 580 с.
2. Касьян Е. Є. Чинники адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі // Вісник КНУТД. – 2009. – № 1. – С. 66–72.
3. Касьян Е. Є. Вплив технологічних обробок на адгезію покриття до шкіри // Вісник КНУТД. – 2009. – № 2. – С. 51–57.
4. Bishof C., Possart W. Adhäsion. Theoretische und experimentelle Grundlagen. – Berlin.: Akademie-Verlag, 1983. – 277 s.
5. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. –М.: Химия, 1984. –224 с.
6. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилча В. П. Адгезия твердых тел. – М.: Наука, 1973. – 461 с.