

УДК 675.046-83

Е. Є. КАСЬЯН, д-р техн. наук, зав. кафедри технології шкіри та хутра,
А. В. СМІЛА, канд. техн. наук, **В. І. ЛІЩУК**, д-р техн. наук, професор
 (Київський національний університет технологій та дизайну)

Застосування модифікованих акрилових композицій для оздоблення шкіряного напівфабрикату

В статтю приведені результати розробки та апробації технології емulsionної отделки кожевенного полуфабриката модифицированными акриловыми композициями. Показана ефективність данної технології, забезпечуючої формування на коже емulsionного покриття с высокими показателями качества.

Ключевые слова: отделка; модифицированный полиакрилат; структурирующий агент.

Results of working out and approbation of technology of emulsion finishing of leather by the modified acrylic compositions are presented. Efficiency of the developed technology which allows forming emulsion coverings on leather with high figures of merit are shown.

Keywords: emulsive finishing; modified polyacrylate; structure-forming agent.

Акрилові плівкоутворювачі, що є найбільш уживаними для емulsionного оздоблення, належать до термопластичних полімерів. Вони створюють м'які, еластичні покриття, однак їхні властивості зберігаються у певному температурному інтервалі. За низьких температур еластичність плівок різко знижується, а за високих – вони розм'якшуються і стають липкими й термонеустійливими.

Покращення термомеханічних властивостей акрилових полімерів можна досягти внаслідок їх модифікації [1]. В роботах [2, 3] запропоновано спосіб модифікації полімерних плівкоутворювачів за допомогою структуривання, що полягає у додаванні до покривних складів структурируючих агентів і модифікаторів, які завдяки збільшенню кількості реакційноздатних функціональних груп у композиції дають змогу отримати полімерні покриття сітчастої структури.

Об'єкти та методи дослідження

Для формування покриття на шкіряному напівфабрикаті використано модифіковані акрилові композиції (МАК). Як основний плівкоутворювач цих композицій використано акрилову емulsion МБМ-3 [4], що являє собою водну дисперсію співполімеру метилакрилату, бутилакрилату і метакрилової кислоти в кількості 3 % від маси решти мономерів.

Як модифікатор вибрано ферментований ФКП та ферментований і окислений ОФКП – колагенові продукти (КП), а структурируючими агентами (СА) слугували комплексні сполуки – основний сульфат хрому ОСХ та сульфатотитанілат амонію СТА [3].

Постановка завдання

Враховуючи ефективний вплив структурируючих агентів та модифікаторів на властивості полімерних плівок, метою даної роботи є дослідження властивостей покриттів, сформованих на натуральній та шліфованій лицьовій поверхні шкіряного напівфабрикату з використанням модифікованих акрилових композицій.

Результати та їх обговорення

У результаті комплексного впливу структурируючих агентів і колагенових продуктів композицій МАК вдається підвищити фізико-механічні характеристики покривної плівки та досягти помітного збільшення адгезії покриття до шкіри, причому найбільше зростання цього показника спостерігається за вмісту в композиції КП до 20 % і СА до 2 %. Збільшення вмісту СА в полімері сприяє взаємодії активних груп колагену й полімеру (насамперед, гідроксильних), однак не безпосередньо, а внаслідок утворення місточка взаємодії у вигляді структуриуючого агента [5].

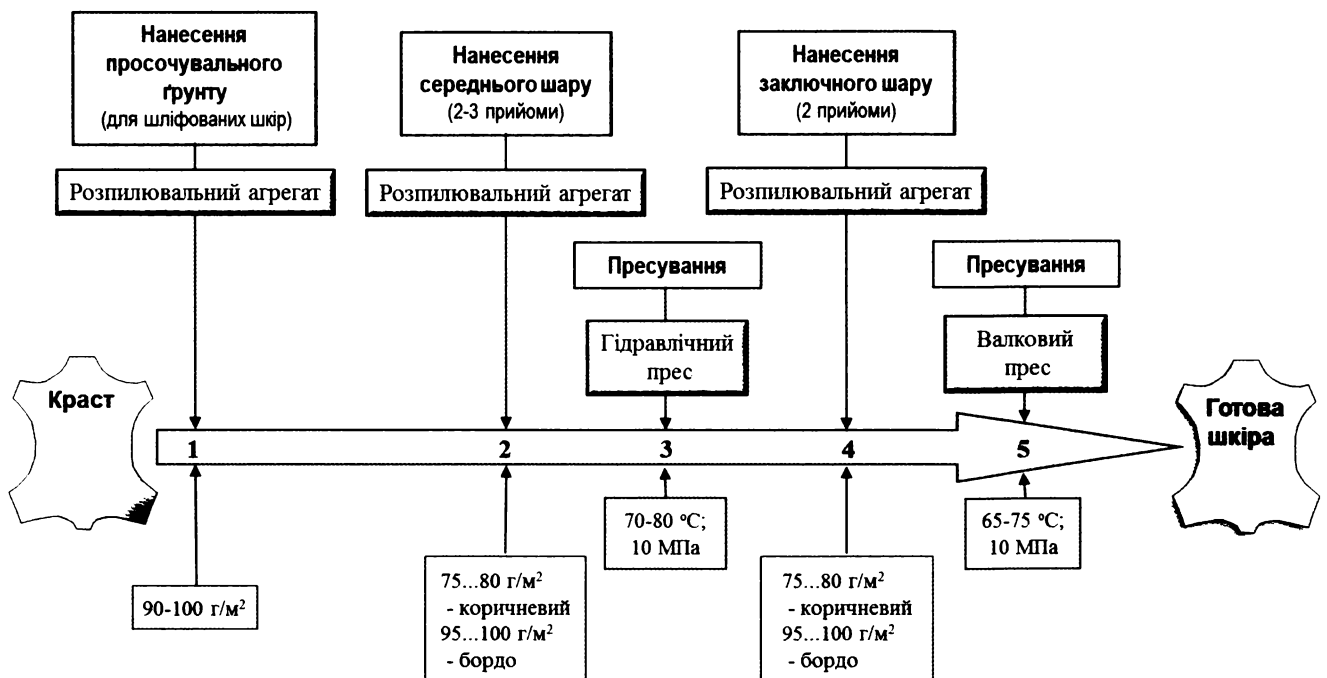
Завдяки багатокритеріальній оптимізації з використанням узагальної функції бажаності отримано оптимальні склади покривних композицій для емulsionного оздоблення шкір модифікованими акриловими полімерами, що вміщують (% маси полімеру): пігментної пасти – 28...30; колагенового продукту – 9...9,5; структуриуючого агента – 1,5...2.

Результати оптимізації використано для розроблення технології емulsionного оздоблення шкір модифікованими акриловими композиціями.

Під час створення технології емulsionного оздоблення необхідно враховувати стан напівфабрикату (з натуральною чи шліфованою лицьовою поверхнею), а також колір забарвлення покриття. Від цих чинників залежатимуть витрата і кратність нанесення шарів покривної фарби, тобто товщина покриття. Тому для дослідження вибрано оптимізовані параметри оздоблення для середніх тонів забарвлень: коричневого, червоного та бордо.

Оздоблювання виконують після попередніх сушильно-зволожувальних процесів і операцій. Технологія емulsionного оздоблення шкір композиціями МАК передбачає формування середнього і заключного шарів покриття (див. схему).

Технологічна схема формування емulsionного покриття композиціями МАК



Покривне фарбування шліфованих шкір передбачає попереднє нанесення просочувального нелігментованого ґрунту, що забезпечує створення основи для наступних шарів покриття та підвищує адгезійний зв'язок покриття зі шкірою, і наступне двошарове оздоблення за схемою лицьових шкір.

На шкіри наносять модифіковану акрилову композицію розпиленням на агрегаті МАП у декілька прийомів з проміжним підсушуванням. Потім шкіри пресують, після чого на лицьову поверхню також розпиленням на тому самому устаткуванні наносять заключну композицію у два прийоми з проміжними підсушуваннями і завершальним пресуванням.

Модифіковані акрилові композиції (див. табл. 1) готують у такий спосіб. У ємність послідовно завантажують необхідну кількість пігментної пасти, додають колагеновий продукт ФКП чи ОФКП, воскову емульсію, половину необхідної кількості води і ретельно перемішують за температури 30...40 °С. До одержаної суміші додають розведenu до 20 %-ної концентрації емульсію поліакрилату і, під час перемішування – решту води до робочої густини покривної композиції 1,050...1,060 г/см³. Структуруючі агенти додають під час перемішування в останню чергу, перед використанням покривної композиції.

Для формування заключного шару емульсійного покриття на напівфабрикаті зі шліфованою лицьовою поверхнею, а також для шкір з підвищеною стійкістю проти мокрого тертя пропонується використовувати акрило-нітроцелюлозну композицію АНЦ [6]. Схема оздоблення шкір залишається без змін, лише заключний шар покриття наносять у два прийоми з використанням АНЦ-композиції з витратою 80 г/м² (табл. 1).

Обробку шкір за виробничою технологією, включаючи емульсійне оздоблення, а також заключні оздоблювальні операції шкір дослідних партій, виконують за стандартною технологією виробництва шкір відповідного асортименту [4]. Для порівняння використано покривну композицію (варіант 5К) стандартної технології емульсійного оздоблення, що містить замість колагенових продуктів розчин казеїну і не містить структуруючих агентів.

Ефективність емульсійного оздоблення шкір з використанням модифікованих акрилових композицій підтверджується тим, що показники якості даних шкір відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття». Фізико-механічні, експлуатаційні та гігієнічні показники емульсійних покриттів за розробленою технологією не поступаються показникам покриття, отриманого за стандартною технологією (див. табл. 2).

Використання у складі оздоблювальних композицій колагенових продуктів дає змогу значно підвищити адгезію покриття до сухої та мокрої шкіри, стійкість проти багаторазового вигину та мокрого тертя, не погіршуючи при цьому показника відносної жорсткості. Зростання адгезії можливе завдяки покращенню спорідненості компонентів покривної плівки до колагену дерми, утворення додаткових зв'язків між спорідненими структурами колагену дерми та колагенових продуктів, а також внаслідок кращого проникання покривної композиції у товщу лицьового шару шкіри.

Присутність у складі покривних композицій продукту ФКП, порівняно з ОФКП, дає змогу отримати дещо вищу адгезію покриття та стійкість проти багаторазового вигину. Це пояснюється, відповідно, зростанням спорідненості покриття до шкіри, збільшенням вмісту жорсткого компонента в покритті та формуванням більш пористої структури покривної плівки внаслідок впливу колагенових продуктів.

Структурування покривної плівки покращує стійкість покриття проти мокрого тертя, однак зменшує його стійкість проти багаторазового вигину через поступове зростання жорсткості полімеру внаслідок додаткового зміцнення його структури. Гігієнічні властивості покриттів на основі модифікованих акрилових композицій не погіршуються, порівняно з традиційною технологією, завдяки формуванню більш пористої та гідрофільної структури полімерної плівки.

Найбільш прийнятним для оздоблення шкір є варіант 3 (табл. 2), що містить як структуруючий агент основний сульфат хрому в кількості 0,2 % від маси полімеру.

ТАБЛИЦЯ 1 – Склад покривних композицій

Компонент	Вміст компонентів, %				
	Варіант				
	1	2	3	4	5К
Пігментна паста, 40%-на	7,0	7,5	7,0	7,5	10,0
Воскова емульсія, 20 %-на	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Акрилова емульсія МБМ-3, 20 %-на	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Колагеновий продукт ФКП, 10%-ний	9,0	9,5	-	-	-
Колагеновий продукт ОФКП, 10%-ний	-	-	12,0	15,0	-
Казеїн, 10%-ний	-	-	-	-	10,0
Основний сульфат хрому ОСХ	0,15	0,2	-	-	-
Сульфатотитанілат амонію СТА	-	-	0,25	0,5	-
Вода	32,35	31,3	29,25	25,5	28,5
Акрило-нітроцелюлозна емульсія АНЦ, 20 %-на	100	100	100	100	-

ТАБЛИЦЯ 2 – Показники емульсійного покриття на лицьовій шкірі

Показник покриття	Варіант				
	1	2	3	4	5К
Адгезія покриття до шкіри, Н/м:					
- у сухому стані	435	515	450	425	355
- у мокрому стані	230	270	220	235	180
Адгезія покриття до шкіри після динамічних впливів, Н/м:					
- у сухому стані	385	475	390	380	285
- у мокрому стані	195	245	190	205	165
Відносна жорсткість шкір по ПЖУ-12М, Н/мм	0,16	0,21	0,18	0,20	0,18
Стійкість покриття проти багаторазового вигину, тис. балів	51	47	47	45	35
Стійкість покриття проти мокрого тертя, оберти	310	350	310	305	210
Повітропроникність, см ³ /(см ² ·год)	44,7	42,2	39,0	37,4	43,0
Паропроникність відносна, %	26,1	22,4	24,4	21,5	23,1

ТАБЛИЦЯ 3 – Показники емульсійного покриття на шліфованій шкірі

Показник покриття	Варіант				
	1	2	3	4	5К
Адгезія покриття до шкіри, Н/м: - у сухому стані	790	830	780	800	660
- у мокрому стані	310	330	280	310	270
Адгезія покриття до шкіри після динамічних впливів, Н/м: - у сухому стані	635	665	630	645	530
- у мокрому стані	275	285	245	280	235
Стійкість покриття проти багаторазового вигину, тис. балів	45	42	39	37	33
Відносна жорсткість шкір по ПЖУ-12М, Н/мм	0,29	0,34	0,38	0,40	0,38
Термомеханічна стійкість, °С	155	158	150	153	138
Стійкість покриття проти мокрого тертя, оберти	410	420	400	410	225
Повітропроникність, см ³ /(см ² ·год)	34,3	33,6	29,6	32,2	33,6
Паропроникність відносна, %	23,8	25,3	21,5	24,3	20,1

Введення до покривного складу структуруючого агента СТА також забезпечує отримання покриттів з високими показниками якості, хоча їх абсолютні значення дещо поступаються покриттям, що вміщують ОСХ.

Із зростанням у покривному складі вмісту більш гідрофільного колагенового продукту ОФКП показники стійкості покривної плівки проти багаторазового вигину та мокрого тертя виявляють тенденцію до зниження, однак в усіх дослідних варіантах покриття фізико-механічні та гігієнічні властивості дещо перевищують або не поступаються властивостям контрольного варіанта покриття, де використовується казеїн.

Шліфування лицьової поверхні кардинально змінює мікроструктуру поверхневого шару шкіряного напівфабрикату, робить його більш розпушеним і проникним для компонентів покривної композиції. Плівкоутворювач значно глибше проникає в товщу дерми, міцніше фіксується в міжволоконному просторі, обволікаючи колагенові пучки, що сприяє зміцненню лицьового шару шкіри за рахунок механічної та хімічної складових адгезійно-когезійних взаємодій поверхневих шарів полімерного покриття та білкового субстрату.

Характер взаємодії в системі «шкіра – покриття» у випадку оздоблення шкір зі шліфованою лицьовою поверхнею значно ширший, оскільки охоплює взаємодію не лише поверхневих шарів на рівні контакту «шкіра – покриття», а й включає сюди додаткові спрямовуючі взаємодії, пов'язані з контактами на рівні «полімер – волокно» чи «полімер – пучок волокон», що, безумовно, розширює спектр сил взаємодії покриття зі шкірою і, зазвичай, сприятиме збільшенню числа точок контактів між поверхнями полімеру та структурних елементів дерми, а, отже й зміцненню зв'язків, що виникають між компонентами полімерної композиції та структурними елементами дерми.

Оздоблення шкір зі шліфованою лицьовою поверхнею покривними композиціями модифікованих поліакрилатів (див. табл. 3) дає можливість значно підвищити адгезійну міцність між поверхневими шарами дерми та полімерного покриття, як завдяки активації лицьової поверхні шкіряного напівфабрикату шліфуванням, так і завдяки покращенню адгезійної взаємодії внаслідок використання колагенових продуктів у складі покриття, що дає змогу зміцнити розпушений лицьовий шар шкіряного напівфабрикату та створити в його товщі майже гомогенну структуру, що включає пучки колагенових волокон дерми та компактно розташовані між ними агломерати колагенових продуктів; а також надати цій структурі додаткову кількість реакційноздатних центрів, спроможних забезпечити міцний довгостроковий контакт поверхонь покриття і шкіри, що є кінцею необхідністю для забезпечення ефекту якісного покривного фарбування.

Усе викладене вище підтверджується фактом зростання адгезії шліфованих шкір, порівняно з натуральними, у разі використання для оздоблення обох видів шкір однакового складу покривної композиції у середньому шарі покриття (табл. 2 і 3).

Присутність у заключному шарі емульсійного покриття нітроцелюлози дає змогу сформувати покривну плівку з високими показниками термостійкості та стійкості проти мокрого тертя. Водночас середній шар покриття забезпечує йому необхідні експлуатаційні та гігієнічні показники, зокрема високу адгезію до шкіри в сухому і мокрому стані, особливо після динамічних впливів, та стійкість проти вигину.

Слід зазначити, що оздоблені шліфовані шкіри набувають дещо більшої жорсткості внаслідок просочувального ґрунтування, в процесі якого відбувається ущільнення структури дерми і, насамперед, фіксація пучків колагенових волокон сосочкового шару. Зростання жорсткості як шкіри в цілому, так і безпосередньо покривної плівки, призводить також до певного зниження стійкості покриття проти багаторазового вигину. Однак, значення цього показника у розроблених варіантах покриття значно більші, ніж у покриття, отриманого за стандартною технологією оздоблення.

ВИСНОВКИ

Запропонована технологія емульсійного оздоблення шкіряного напівфабрикату за використанням модифікованих акрилових композицій, що включають колагенові продукти і структуруючі комплексні агенти, дає можливість отримати адгезійні покриття на готових шкірах з високими показниками адгезії, термостійкості та стійкості проти багаторазового вигину і мокрого тертя. Гігієнічні характеристики даних шкір не поступаються кращим промисловим зразкам.

Порівняння розробленої технології емульсійного оздоблення з традиційною технологією оздоблення шкір та з нормативно-технічною документацією на даний вид шкір підтвердило її високу ефективність, що полягає у формуванні на шкірах емульсійного покриття високої якості, зменшенні витрат на оздоблювальні матеріали завдяки використанню колагенових побічних продуктів та покращенню екологічного стану виробництва.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Журавський В. А., Касьян Е. Е., Данилкович А. Г. *Технологія шкіри та хутра: підручник*. – К.: ВІПОЛ, 1996. – 744 с.
2. Пат. 69894 А Україна, МПК С14 С11/00. *Склад для оздоблювання натуральної шкіри / Ковтуненко О. В., Журавський В. А., Касьян Е. Е., Горбачов А. А. (Україна)*. – № 20031211521; Заявл. 12.12.03; Опубл. 15.09.04, Бюл. № 9.
3. Касьян Е.Е., Ковтуненко О.В., Горбачов А.А. *Нові покривні композиції для оздоблення хромових шкір // Проблеми легкої і текстильної пром-сти України. 2005. №1. – С. 170–175.*
4. *Технології і матеріали виробництва шкіри: навч. посібник / Данилкович А.Г., Мокрусова О.Р., Охмат О.А. під ред. А.Г.Данилковича*. – К.: Фенікс, 2009. – 580 с.
5. Касьян Е. Е. *Технологія емульсійного оздоблення шкір композиціями з підвищеними адгезійними властивостями на основі модифікованих поліакрилатів // Вісник КНУТД. 2010. № 5 (т. 3). – С. 67–72.*
6. Касьян Е. Е. *Властивості акрило-нітроцелюлозних композицій для оздоблення натуральних шкір // Вісник КНУТД. 2008. № 5. – С. 209–212.*

Одержано 14.02.2012