

3. Встановлено, що стійкість наданого ефекту безусадковості до 1,3,5 прання по показнику побутової усадковості висока і тканина може бути кваліфікована як безусадкова, кількість фіксованої смоли при цьому максимальна – 5,4 %.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Гриштутин С., Гусаков А., Сеницын А. и др. Ферментативная обработка суровой хлопчатобумажной ткани для придания ей устойчивой смачиваемости и сорбционной способности // Техника и технология. – 2000. – № 4.
2. Чешкова А.В., Кундий С.А., Лебедева В.И., Шибашова С.Ю. Использование биопроцессов при подготовке пестротканей // Технология текстильной промышленности. – 1997. – №6 (240).

Надійшла 19.06.2009

УДК 675.024.43: 675.026.2

**ВСТАНОВЛЕННЯ ДОЦІЛЬНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ  
МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РІДИННОЇ ОБРОБКИ ШКІРИ**

Л.А. ЛУК'ЯНЕЦЬ

Київський національний університет технологій та дизайну

О.В. АНТИПОВ

Р.Н.О. «Politowich»

*На підставі аналізу доступної науково-технічної та патентної літератури, практичного досвіду роботи встановлено, що перспективними сполуками для ефективного виконання рідинних процесів у шкіряному виробництві є полімерні матеріали, особливо акрилати та метакрилати, які сприяють більш раціональному використанню матеріальних ресурсів, зменшенню забрудненості стічних вод*

До естетичних, фізико-хімічних та гігієнічних властивостей натуральної шкіри і виробів з неї висуваються досить високі вимоги багато з яких великою мірою визначаються переддубильно-дубильними та фарбувально-жирувальними процесами і операціями. Удосконалення технологій здійснюється в основному за рахунок використання нових хімічних матеріалів [1]. На жаль, до теперішнього часу шкіряна промисловість України, як і інших країн СНД, відчуває гострий дефіцит якісних вітчизняних матеріалів для обробки шкіри, у тому числі для її наповнювання та додублювання. Основна складність цього питання полягає у досягненні оптимального сполучення рівномірного наповнення дерми з необхідним ступенем рухомості колагенових волокон при достатньо високому відпрацюванні робочих розчинів [2]. Окремі публікації минулих років та результати останніх досліджень [3–9] свідчать про можливість вирішення цієї проблеми шляхом застосування сучасних полімерних матеріалів.

**Об'єкти та методи дослідження**

У шкіряному виробництві полімерні матеріали застосовуються у *заключному оздоблюванні – покривному фарбуванні шкіри* як плівкоутворювачі. Це пояснюється тим, що ці сполуки мають цілу низку переваг, які забезпечують необхідну якість покриття на шкірі. Наприклад, поширені у практиці поліакрилати (полімери на базі акрилової  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$  та метакрилової  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}$  кислот, де  $\text{R} - \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$ ) добре зв'язують пігменти, сумісні з іншими смолами, утворюють досить еластичні водо- та світлостійкі плівки з високою адгезією до шкіри [10].

Але, враховуючи визначальну роль рідинних фізико-хімічних обробок у формуванні структури та властивостей дерми, цікаво виявити доцільність застосування полімерних сполук під час проведення дубильних та післядубильних процесів.

Під час проведення додублювання та наповнювання можна регулювати такі властивості як м'якість, повнота, міцність при розтягу, здатність до шліфування та фарбування, еластичність. При цьому додублювальні реагенти виконують в основному функцію додаткового формування структури дерми і за своєю природою належать до рослинних та синтетичних матеріалів олігомерного типу. Наповнювальні матеріали, як правило, є продуктами полімеризації з достатньо високою молекулярною масою й використовуються для вирівнювання товщини та щільності шкіряного напівфабрикату, підвищення еластичності, водо- і зносостійкості. Нерівномірні щільність і товщина шкір по топографічних ділянках ускладнюють їх раціональне використання при розкроюванні на різні вироби, особливо на деталі взуття. За даними Центрального науково-дослідного інституту шкіряно-взуттєвої промисловості (ЦНДІШП, Росія), відходи при розкроюванні шкір хромового методу дублення на деталі взуття становлять 26% від їх загальної площі. Стає зрозумілим, наскільки важливим є усунення нерівномірності шкіри по товщині та щільності по всіх топографічних ділянках [10,11].

Залежно від природи всі реагенти для додублювання чи наповнювання шкіри поділяють на мінеральні (дубильні сполуки хрому, цирконію та алюмінію, каолін та ін.) та органічні (рослинні й синтетичні дубителі, білкові наповнювачі, синтетичні полімери, глутаровий альдегід тощо). Залежно від хімічної природи дубителів і наповнювачів, умов їх застосування й характеру взаємодії з колагеном змінюється структура та характеристики якості шкіри [11].

Полімерні сполуки являють собою особливий клас сполук, які мають своєрідну здатність заповнювати порожнини дерми, які набагато більші, ніж порожнини більш щільної шкіри. Така здатність сприяє зменшенню товщини шкіряного виробу, поліпшити таким чином його властивості. Крім того, оскільки ці вироби не усаджуються, дефекти лицьової поверхні менш помітні, ніж при використанні рослинних чи синтетичних дубителів або альдегідів [3].

У цілому рівень впливу полімерних матеріалів на шкіру залежить від глибини проникнення в структуру дерми, тому, як правило, використовуються сполуки з меншим розміром молекул. Останні після проникнення в дерму полімеризуються при певній зміні рН чи температури, перетворюючись таким чином на нерозчинні суміші, які неможливо вилучити зі шкіри.

Загальною рисою дублення полімерами є те, що шкіра набуває світлостійкого білого кольору, а її поверхня стає щільною. Зрештою деякі види полімерів, особливо ті, що утворюються в процесі конденсації азотних сумішей з формальдегідом, забезпечують високу гігроскопічність шкіри, що не є позитивним для неї. Разом з тим у будь-якому випадку шкіра після дублення полімерами та фарбування не змінює свого кольору при опромінюванні ультрафіолетовими променями, тобто забарвлення шкіри не змінюється у часі. Винятком є смоли епоксидного ряду, які здатні утворювати поперечні зв'язки [4]. Наведені нижче характерні особливості найбільш поширених полімерів – похідних стиролу, малеїнової та акрилової кислот.

*Полімери стироло-малеїнового складу* утворюються завдяки полімеризації, яка починається з вінілового радикалу стиролу.

Вініловий радикал містить подвійний зв'язок і приєднується до малеїнової кислоти, яка, у свою чергу, утворює сполуку, що продовжує ланцюгову реакцію з обох боків. Полімери цього типу використовуються для хромового дублення шкіри, завдяки чому вона набуває щільності та гладкості. Крім того, наявність карбоксильних груп сприяє взаємодії між сполуками хрому та дубленим колагеном. Саме тому практикується застосування цих речовин у слабколужному середовищі; поліпшення проникнення застосовуваних сполук у шкіру після її фарбування, жирування та закріплення досягається за допомогою окиснення до  $\text{pH}=3,5$ . Витрата полімеру, як правило, становить 6–9 % [5].

Полімери акрилового типу отримують зі складних ефірів під час полімеризації через залучення до взаємодії або функціональних груп, або іонів, після чого розкриваються подвійні зв'язки; можлива активна взаємодія й з іншими мономерами. Кінцевий продукт реакції вважається гомополімерною речовиною, оскільки утворюється під час полімеризації того ж самого мономера. Можна утворювати співполімери акрилового типу завдяки взаємодії між різними мономерами (наприклад, акрилового складного ефіру та акрилової або метакрилової кислот), але у будь-якому випадку шкіра після обробки ними набуває білого кольору, щільності, високої м'якості, пластичності. Свого часу згадані вище властивості полімерів акрилового типу спричинили швидке зростання їх збуту [6,7].

Згідно з Naideman E., акрилові полімери не мають справжніх дубильних властивостей, що підтверджується невисокою гідротермічною стійкістю колагену на незмінній дубильними речовинами стадії. Цей принцип має цілком загальний характер, застосовується також для поліакрилових кислот, для яких можна було б передбачити утворення хімічних зв'язків. Викликаний ними ефект є наслідком осадження полімерів у структурі дерми. Незважаючи на це, поліакрилати виявляють високу реакційну здатність під час хромового дублення шкіри. У цьому випадку карбоксильні групи полімерів взаємодіють з вільними валентностями хрому, провокуючи його іммобілізацію, що було експериментально підтверджено за допомогою методів інфрачервоної спектроскопії [8], диференційної колориметрії (DSC-Differential Scanning Calorimetry), дифракції променів X, електронної мікроскопії та в'язкоеластичної спектроскопії [9]. При цьому було виявлено, що полімерні сполуки взаємодіють, перш за все, на надмолекулярному рівні структури (волокнах) колагену, а не на молекулярному рівні.

#### **Постановка завдання**

З огляду на те, що поліакрилові кислоти є дуже важливими, викладене вище зумовлює оптимістичні прогнози щодо використання полімерних сполук у майбутньому, при цьому важливо пояснити їхнє практичне використання. З найрізноманітніших схем обробки полімерами найбільш практичними слід вважати такі, які передбачають застосування двох різних видів полімерів: одного – для дублення, другого – як допоміжної речовини для поліпшення органолептичної оцінки та м'якості шкіри. Дублення за допомогою лише акрилових полімерів неможливе, проте не слід забувати, що ці речовини набагато покращують процес обробки та змінюють зовнішній вигляд готової шкіри на відміну від інших сполук природного або синтетичного походження.

#### **Результати та їх обговорення**

Відомі способи наповнювання та додублювання шкір полімерами у деяких випадках мають такі суттєві недоліки, як зменшення виходу по площі, змінені зовнішнього вигляду та грифу (шкіра стає гумоподібною, що особливо помітно при введенні великої кількості гідрофобних полімерів) тощо [12].

Сучасні способи додублювання-наповнювання, як і будь-якої обробки шкіри, повинні виключати ці недоліки й відрізнятись надійністю, відтворюваністю, дешевизною, простотою, невисокою трудомісткістю, а також порівняно невисокою витратою матеріальних та енергетичних ресурсів. Виходячи з останніх публікацій, таким вимогам відповідають полімерні сполуки нового покоління.

Так, у роботі [13] визначали вплив обробки олігомерами акрилової кислоти (ОАК) на якісні показники шкір. Олігомери акрилової кислоти, що вводяться після пікелювання, взаємодіють з колагеном дерми, при цьому ОАК за допомогою водневих зв'язків з'єднуються з аміногрупами протеїну. Потім під час мінерального дублення відбувається хімічна взаємодія карбоксильних груп ОАК з дубителем. Утворювані при цьому зв'язки міцніші ніж з колагеном. Дубильні сполуки хрому, алюмінію чи титану повніше вибираються з розчинів та міцніше фіксуються білком. Це призводить до значного збільшення формування об'єму та пористості дерми, що дозволяє у подальшому проводити більш повне жирування й наповнювання шкір, зберігаючи їх високі пластичні властивості.

У ЦНДШП розроблено серію продуктів полінекс (водорозчинних співполімерів акриламід, метакрилової кислоти, нітрилу акрилової кислоти та бутила крилату) [14,15], природу та кількісний склад яких підбирали для забезпечення більшого ефекту додублювання та наповнювання шкіри. Отримані співполімери містять карбоксильні групи, які сприяють не лише розчинності полімерів у воді, а й утворенню хімічних зв'язків з хромовими комплексами та колагеном. Виявлено, що при обробці шкіри водорозчинними полімерами важливим є утворення просторових структур колаген-полімер та колаген-дубитель-полімер.

Додублюванню шкір смолами присвячено роботу американських вчених [16]. Серед продукції відомих хімічних фірми Chemical Fabric Stockhausen Gmbh [17] та CODYECO S.p.A. [18] чільне місце посідають акрилати як допоміжні хімічні реагенти для обробки шкіри. Розроблений російськими фахівцями дубитель-наповнювач ТСН для шкіри [19] являє собою високов'язкий водний розчин співполімеру етилакрилату, метилметакрилату й амонійної солі акрилової кислоти. За технічних умов він має високу наповнювальну здатність й може використовуватися у суміщених фарбувально-жирувальних процесах як наповнювач. Встановлено деякі закономірності процесу наповнювання смолою ТСН, що уможливило надати такі рекомендації: 1) для оптимального вмісту у напівфабрикаті жирових речовин і смоли витрата останньої повинна становити 4,0-6,0 %; 2) рН розчину смоли потрібно коригувати до значення 8,0-8,6; 3) проміжок часу між дозуваннями жирувальної емульсії та смоли має бути не меншим, як 30-60 хв. Органолептична оцінка зразків напівфабрикату після обробки підтвердила наведене вище.

### **Висновки**

Оскільки формування структури та споживчих властивостей натуральної шкіри відбувається під час рідинних фізико-хімічних процесів при вдосконаленні існуючих та розробці нових технологій, особлива увага надається саме цим процесам. На підставі аналізу доступної науково-технічної та патентної літератури, практичного досвіду роботи встановлено, що перспективними сполуками для ефективного виконання рідинних процесів у виробництві шкіри є полімерні матеріали, особливо акрилати та метакрилати. Використання останніх сприяє значному відпрацюванню робочих розчинів, зменшенню забрудненості стічних вод, поліпшенню міцності лицьового шару та наповненості шкіри без пухлинувості, поліпшенню поглинання барвників при фарбуванні, кращому виявленню лицьових дефектів, підвищенню міцності тощо.

Отже, ці матеріали доцільно використовувати для виробництва взуттєвих, галантерейних та особливо м'яких шкір сучасного асортименту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Кленовская Н.В. Новые химические материалы в производстве натуральных кож // Сб. науч.-исслед. работ ЦНИИКП. – М.: Инфест, 2003. – с. 20–22.
2. Горбатов С.В., Тихвинская Н.П., Газиев Д.Г. Разработка пластифицированного сополимерного продукта для наполнения и жирования натуральных кож // Сб. науч.-исслед. работ ЦНИИКП. – М.: Инфест, 2003. – с. 31–34.
3. Turley G. // Assoc. Quimica Espag. Industria Cuero. – 1964. – №15. – 95 p.
4. Masuoka M., Makamura M. // J. Soc. Leather Techn. Chem. – 1987. – №71. – 127 p.
5. Izquiero. A. // Assoc. Quimica Espag. Industria Cuero. – 1989. – №141. – 40 p.
6. Prentiss W., Ward G.J. // J. Am. Leather Assoc. – 1987. – №82. – 96 p.
7. Ward G.J. // J. Am. Leather Assoc. – 1987. – №82. – 185 p.
8. Magerkurt. B. // Das Leder – 1987. – №38. – 183 p.
9. Li Sheng et al. // J. Am. Leather Chem. Assoc. – 1989. – №84. – 79 p.
10. Страхов И.П., Головтева А.А., Куциди Д.А., Санкин Л.Б. Отделка кож. Под ред. И.П. Страхова. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983. – 360 с.
11. Страхов И.П. Химия и технология кожи и меха. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 496 с.
12. Гайдаров Л.П. Технология кожи. – М.: Легкая индустрия, 1984. – 168 с.
13. Способ обработки голья: А.с. 14443448А1 СССР, МКИ С 14 С 1/08. 3/04/Н.С. Козырева, В.А. Рогожина, О.И. Вострухина (СССР). – №4232588/12; Заявл. 21.04.87; Опубл. 15.12.88., – Бюл № 46.
14. Винницкий Б.Д., Лебедев О.П., Макаров-Землянский Я.Я. и др. Взаимодействие водорастворимых акриловых сополимеров с комплексными соединениями хрома в процессе додубливания  
//Материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы и покрытия»,  
2–5 дек. 2002. – Ярославль: Яросл. гос. техн. ун-т, 2002. – с. 116–117.
15. Винницкий Б.Д., Лебедев О.П., Макаров-Землянский Я.Я. и др. Использование акриловых сополимеров нового поколения для наполнения и додубливания кож С // Материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы и покрытия», 2–5 дек. 2002. – Ярославль: Яросл. гос. техн. ун-т, 2002. – с.117–118.
16. Palor R. Retaining resins and its influence on the physico-chemical and dyeing properties // Leather Sci. Abstr. – 1995. – Vol. 28, №1. – 8 p.
17. Chemical Fabric Stockhausen Gmbh // World Leather. – 1995-1996. – Vol. 8, №8. – 42 p.
18. Prospect of CODYECO S.p.A. Company: The Chemical Materials for liquid processing in leather production. – Poland, Wloclawek, P.H.O. «Politowich», 2007. – 150 p.
19. Чурсин В. И. Новые материалы для додубливания и наполнения кож // Кожевенно-обувная промышленность. – 1999. – №4. – с. 32–33.

Надійшла 29.05.2009