

модифікаторами КО-85ФМ та КО-08К порівняно з немодифікованими системами.

Показано доцільність використання кремнійорганічних модифікаторів, що призводять до покращення фізико-механічних характеристик епоксидних полімерів за рахунок виникнення сприятливих умов для протікання фізико-хімічної взаємодії між складовими системами.

Експериментально встановлено, що найвищі значення ударної міцності (16,96 Дж) та максимальна адгезійна міцність (27,7 МПа) при нормальному відриві серед модифікованих епоксидних полімерів характерна для композиту з вмістом модифікатора КО-08К 10 мас. ч. за рахунок утворення у матеріалі структурної сітки з оптимальною кількістю вузлів зшивання.

Література

1. Савчук П.П., Косторнов А.Г. Закономерности регулирования структуры и свойств защитных эпоксидных композиционных покрытий // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 7. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – 2008. – С. 453–456.

2. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.

3. Савчук П.П., Косторнов А.Г., Кашицький В.П. Вплив технологічних параметрів на властивості епоксидних композиційних матеріалів // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. – Випуск VI. – С. 56–64.

4. Влияние модификации эпоксидной смолы моноэфирами на адгезионную прочность / Липсон Г.А., Арсланов В.В., Чалых А.Е., Рубцов А.Е., Огарев В.А // Композиционные полимерные материалы. – 1984. – № 23. – С. 52-55.

5. Система антикорозійного захисту об'єктів нафтогазового комплексу захисні покриття. Методи випробування покриттів в лабораторних умовах. ВБН В.2.3-00018201.01.02.01-96. – Київ: Державний комітет нафтової, газової та нафтопереробної промисловості України, 1996.

Надійшла 14.9.2009 р.

УДК 675.043.84

Л.А. ЛУК'ЯНЕЦЬ, О.А. АНДРЕСВА
Київський національний університет технологій та дизайну

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ШКІР'ЯНО-ХУТРОВОГО ВИРОБНИЦТВА ПОВІДОМЛЕННЯ 1

З метою визначення можливості застосування у шкіряно-хутровому виробництві досліджено фізико-хімічні властивості сучасних полімерних матеріалів – похідних стиролу, малеїнової та акрилової кислот.

For the reason determination of the possibility of the using in leather and fur production explored physico-chemical characteristics of modern polymeric materials – a derived styrene, malein and acrylic acids.

Ключові слова: полімерні матеріали, дослідження властивостей.

Постановка проблеми

Отримання якісних шкіряно-хутряних виробів – одна з найгостріших проблем галузі, вирішити яку можна удосконаленням діючих або розробкою нових технологій з використанням ефективних хімічних матеріалів. При цьому перспективними вважаються матеріали поліфункціональної дії, які, формуючи структуру дерми, надають їй бажану якість. Крім певних фізико-хімічних властивостей (розчинність у воді або органічних розчинниках, стійкість до дії електролітів і т.д.), такі матеріали повинні мати спорідненість до колагену, що сприятиме утворенню різноманітних технологічних ефектів: дублення, наповнювання та інших [1-4].

Аналіз останніх досліджень

Останнім часом увагу фахівців привертають полімерні сполуки, застосування яких на різних стадіях обробки шкіри та хутра дозволяє покращити якість готових виробів (додатково сформувати структуру, вирівняти по площі фізико-механічні властивості, підвищити стійкість до дії зовнішніх чинників тощо) [5-14].

Постановка завдання

На кафедрі технології шкіри та хутра КНУТД проводяться комплексні дослідження з пошуку і створення сучасних хімічних матеріалів для обробки шкіри та хутра з наявної сировини. Метою даної роботи, що є невід'ємною складовою цих досліджень, було дослідити нові полімерні матеріали – похідні стиролу, малеїнової та акрилової кислот – для виявлення можливості їх застосування для обробки шкіри та хутра. Для цього визначали основні фізико-хімічні властивості полімерів, досліджували характер їх взаємодії з колагеном та іншими хімічними матеріалами, поширеними у шкіряно-хутровому виробництві (ШХВ).

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктами дослідження обрані полімерні матеріали нового покоління, що отримані на базі стиролу та малеїнової кислоти (продукт Кго), акрилової кислоти (продукт СР) та її похідних (продукт ТР). Для реалізації поставленої мети у роботі використано традиційні та сучасні фізико-хімічні методи аналізу, у тому числі вискозиметричний, хроматографічний, статистичну обробку експериментальних даних.

Виклад основного матеріалу

Характеристика та основні показники досліджуваних полімерних матеріалів (ПМ), основними складовими яких є стирол та малеїнова кислота (продукт Кго), акрилова кислота (продукт СР) або її похідні (продукт ТР), наведені у табл. 1. Наявність у структурі різних груп (карбоксильної, бензольного кільця) та хімічних зв'язків (у тому числі подвійних) у сукупності з певними фізико-механічними властивостями уможливуватиме або, навпаки, виключатиме застосування цих сполук для обробки шкіри та хутра.

На підставі аналізу досліджуваних полімерів встановлено, що їм притаманні добра розчинність у воді, достатньо високі показники густини та в'язкості (особливо поліакрилатам), а стирол-малеїновому полімеру – низький поверхневий натяг (табл. 1). Це дає підставу припустити можливість використання продуктів Кго, СР та ТР у шкіряно-хутровому виробництві, наприклад, тоді, коли структура шкірної тканини вже сформована і здатна «прийняти» молекули полімерів, наприклад, під час рідинного оздоблення. Проте, нездатність утворювати повноцінні плівки з розчинів при сушінні (табл. 1) виключає можливість використання цих сполук для заключного оздоблення шкіри.

Під час вивчення загустіння полімерів в присутності електролітів виявлено високу стійкість досліджуваних сполук до дії гідроксиду та сульфату амонію, хлориду натрію та оцтової кислот (табл. 2).

Під впливом хлориду кальцію та сульфату алюмінію коагулюють усі продукти, при цьому стирол-малеїновий полімер (продукт Кго) більш чутливий до дії хлориду кальцію, ніж поліакрилати (продукти ТР, СР), що виявляють більш чутливість до дії сульфату алюмінію. На відміну від інших продуктів Кго густіє в присутності соляної кислоти. Встановлено незначущість тривалості дії сульфату амонію на відносну в'язкість розчинів полімерів.

Таблиця 1

Характеристика та основні показники нових полімерних матеріалів

Характеристика, показник	Продукт		
	Кго*	ТР	СР
Зовнішній вигляд	переливчаста рідина жовтого кольору з приємним запахом	помаранчево-жовта, ледь переливчаста прозора рідина	безбарвна або світло-жовта в'язка рідина
Розчинність у воді	повна	добра	добра
рН 10-відсоткового розчину	7,6 ± 0,5	5,7 ± 0,5	5,5 ± 1,0
Заряд	аніон	аніон	аніон
Сухий залишок, %	21,5	13,5	32,5
Густина, г/см ³ : - вихідного продукту	1,078	1,060	1,158
- 10 %-го розчину	1,015	1,011	1,040
Поверхневий натяг 20-відсоткового розчину, дин/см ²	54,1	76,6	76,9
Відносна в'язкість: - вихідного продукту	2,00	13,33	78,00
- 20-відсоткового розчину	1,14	3,40	14,90
Плівкоутворювальна здатність: - діаметр плями, 10 ⁻³ м	10,0	9,4	7,7
- одержання плівки	неможливе	неможливе	неможливе

Примітка: * добра світлочутливість.

Таблиця 2

Електролітична стійкість досліджуваних полімерних матеріалів

Показник	Хлорид кальцію			Гідроксид амонію			Хлорид натрію		
	Кго	ТР	СР	Кго	ТР	СР	Кго	ТР	СР
Об'єм електроліту для коагуляції, мл	0,50	1,00	1,50	+	+	+	+	+	+
рН 8-відсоткового розчину після коагуляції	5,50	4,50	6,00	+	+	+	+	+	+
Коефіцієнт електролітичної стійкості, мл/г	0,62	1,25	1,88	+	+	+	+	+	+
Поріг коагуляції, г/л	2,64	5,04	5,04	+	+	+	+	+	+

Сульфат амонію			Сульфат алюмінію			Оцтова кислота			Соляна кислота		
Кго	ТР	СР	Кго	ТР	СР	Кго	ТР	СР	Кго	ТР	СР
+	+	+	1,00	0,50	0,50	+	+	+	1,00	+	+
+	+	+	6,00	6,00	6,00	+	+	+	1,50	+	+
+	+	+	1,25	0,62	0,62	+	+	+	1,25	+	+
+	+	+	5,18	2,71	2,71	+	+	+	3,32	+	+

Примітка: «+» має місце стійкість до дії електродів.

З метою поглиблення знань про характерні особливості нових полімерних матеріалів (молекулярну масу, фракціонування та розподіл молекулярної маси) у роботі використали традиційний віскозиметричний метод [15] та більш сучасний хроматографічний метод – гель-фільтрацію [16, 17].

Віскозиметричні дослідження виконували за допомогою віскозиметра Освальда, підбираючи його діаметр таким чином, щоб одержані дані були найбільш достовірними.

Уявлення про молекулярну масу досліджуваних матеріалів складалось на підставі графічної залежності приведеної в'язкості від концентрації полімерів, після екстраполювання якої знаходили характеристичну в'язкість полімерів $[\eta]$ [15]. Виходячи з величини цього показника, прийшли до висновку про те, що стирол-малеїновий полімер має значно меншу молекулярну масу, ніж поліакрилати.

Для хроматографічних досліджень застосували колонку *Superdex G 75* (діаметр – 10 мм, висота – 33 мм), яка дозволяє розподіляти високомолекулярні сполуки на окремі фракції з молекулярною масою від 3 000 до 70 000 [16]. У якості матрикса використали сферичні композиції агару та декстрину, у якості буферної ємності – 0,1 М розчини ацетату та хлориду натрію (рН=6,0). Умови розподілу: швидкість подачі – 0,3 мл / хв, швидкість протягування – 0,06 см / хв; рівень – 2,0 %. Для більшої достовірності отримуваних експериментальних даних виконали кілька паралельних випробувань: для продукту Кго робили два нанесення, для ТР і СР – відповідно три і чотири нанесення по 0,5 мл з розведенням у буферному розчині кожного зразка у співвідношенні 1: 5.

Результати досліджень отримали у вигляді спектрограм, за допомогою яких визначили наступні показники (табл. 3):

а) точку перегину (*Retention R*), що відповідає часу виходу з колонки речовини, тобто дозволяє визначити певні властивості останньої відносно застосовуваного носія (*Superdex G 75*);

б) площу піка (*Area A*), що характеризує розподіл речовин по фракціях.

Таблиця 3

Результати дослідження молекулярно-масового розподілу в полімерних матеріалах

Точка перегину	Кго			ТР				СР				
	1	2	Серед.	1	2	3	Серед.	1	2	3	4	Серед.
Час виходу з хроматографічної колонки (<i>Retention R</i>), хв												
пік 1	41,5	41,6	41,6	19,3	19,5	19,7	13,2	12,0	21,3	22,3	23,2	19,7
пік 2	45,2	45,1	45,1	21,7	20,4	24,9	22,3	21,7	31,3	32,9	32,9	29,7
пік 3	69,7	–	69,7	21,0	26,0	48,9	32,0	29,6	36,1	37,1	42,5	36,3
пік 4	–	–	–	27,6	48,5	59,1	45,0	–	–	–	–	–
пік 5	–	–	–	70,4	52,3	67,9	63,5	–	–	–	–	–
пік 6	–	–	–	–	52,4	77,0	64,7	–	–	–	–	–
пік 7	–	–	–	–	58,3	–	58,3	–	–	–	–	–
Площа піка (<i>Area A</i>), %												
пік 1	53,4	53,8	53,6	41,4	5,7	28,1	25,1	3,8	43,2	42,5	43,4	33,2
пік 2	36,9	35,6	36,3	11,4	35,9	18,9	22,1	48,6	34,6	31,5	38,3	38,2
пік 3	3,4	–	1,7	25,2	22,2	7,5	18,3	40,5	15,5	7,5	10,6	18,5
пік 4	–	–	–	6,4	14,7	7,3	9,5	–	–	–	–	–
пік 5	–	–	–	8,3	5,7	7,1	7,1	–	–	–	–	–
пік 6	–	–	–	–	3,0	23,4	8,8	–	–	–	–	–
пік 7	–	–	–	–	10,4	–	3,5	–	–	–	–	–

Дані табл. 3 свідчать про те, що досліджувані матеріали різняться між собою часом виходу з колонки. Так, 91,7 % продукту СР та 48,0 % продукту ТР виходять з колонки за 20-30 хв; елювання продукту Кго відбувається більш повільно: 91,6 % цього полімеру виходить з колонки не раніше 40-60 хв.

Як відомо [16,17], чим повільніше продукт виходить з колонки, тим більш низьку молекулярну масу він має. Отже, серед досліджуваних сполук найменшу молекулярну масу має стирол-малеїновий полімер (продукт Кго; середнє значення показника $R_{сеп}$ становить 48,6 хв), найбільшу – полімер на базі акрилової кислоти (продукт СР; $R_{сеп}$ дорівнює 29,4 хв); інший поліакрилат – продукт ТР займає проміжне місце ($R_{сеп}$ відповідає 40,9 хв). Таким чином, за молекулярною масою досліджувані полімерні матеріали можна розташувати у такій послідовності: продукт СР > продукт ТР > продукт Кго. Це цілком корелює з їх

показниками густини та в'язкості (табл. 1).

Крім різної швидкості елюювання, досліджувані полімери відрізняються фракційним складом. Про відносну кількість тих або інших фракцій можна судити по профілю спектрограм, орієнтовно – по висоті їх піків. Як видно з табл. 3, аналізованим полімерам притаманні як високомолекулярні фракції, так і фракції з більш низькою молекулярною масою. При цьому на спектрограмі продукту TP присутні сім піків, а на спектрограмах Кго і СР – лише три, що вказує на наявність більшої кількості фракцій у першому продукті.

Висновки

Досліджено основні властивості нових полімерних матеріалів – похідних стиролу, малеїнової та акрилової кислот. Методом гель-фільтрації виявлено різницю у фракційних складах цих полімерів, а спільно з методом віскозиметрії – відмінність їхніх молекулярних мас. Наявність різних функціональних груп, добра розчинність у воді, стійкість до дії електролітів та деякі інші фізико-хімічні властивості, наприклад, добра світлочутливість стирол-малеїнового полімеру, не виключають можливість ефективного застосування цих сполук у шкіряно-хутровому виробництві. У наступних повідомленнях будуть наведені результати реологічних досліджень систем «полімер-желатин», «полімер-хромовий дубитель», розглянуті особливості взаємодії нових полімерних матеріалів з колагеном та дубильними сполуками хрому.

Література

1. Андреева О. А. Научные основы ресурсосберегающих технологий дубления та оздоблювання шкір з використанням поліфункціональних сполук: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: 05.19.05 «Технологія шкіри та хутра» / О. А. Андреева. – К., 2005. – 45 с.
2. Горбачов А. А. Научные основы технологических процессов производства шкіри та похідних колагену з позицій термодинаміки: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: 05.19.05 «Технологія шкіри та хутра» / А. А. Горбачов. – К., 2002. – 44 с.
3. Данилкович А. Г. Научные основы ресурсосберегающих технологий формирования структуры шкіри та хутра в дубильно-оздоблювальних процесах: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук: 05.19.05 «Технологія шкіри та хутра» / А. Г. Данилкович. – К., 2000. – 40 с.
4. Чурсин В. И. Теоретические основы и практика новых нетрадиционных технологий кожевенного производства: автореф. дис. на соискание учен. степени докт. техн. наук: 05.19.05 «Технология кожи и меха» / В. И. Чурсин. – М., 1999. – 48 с.
5. Jessop Peter. Choosing the correct base coat resin / Peter Jessop // World Leather. – 2005. – 18, № 2. – P. 37–39.
6. Dix J. P. Chemical developments leading to cleaner production. Pt 3. Advantages offered by polymeric products in the manufacture of chrome free leathers / J. P. Dix // World Leather. – 2001. – 14, № 1. – P. 35–36.
7. Наполнение и додубливание хромовых кож полимерами нового поколения. Сообщ. 1 / [Б. Д. Винницкий, О. П. Лебедев, Я. Я. Макаров-Землянский и др.] // Кож. – обувн. пром-сть. – 2002. – № 6. – С. 32-34.
8. Наполнение и додубливание хромовых кож полимерами нового поколения. Сообщ. 2 / [Б. Д. Винницкий, О. П. Лебедев, Я. Я. Макаров-Землянский и др.] // Кож. – обувн. пром-сть. – 2003. – № 1. – С. 33-34.
9. Кошелева О. Э. Теоретические основы получения и применения продуктов модификации полигексаметиленгуанидина в практике кожевенного и мехового производства: автореф. дис. на соискание учен. степени докт. техн. наук: 05.19.05 «Технология кожи и меха» / О. Э. Кошелева. – М., 2004. – 51 с.
10. Полиэтилгидросилоксаноакрилатные полимеры для повышения эффекта гидрофобизации / [В.Н. Ахмедов, А.М. Джураев, А.Ю. Тошев и др.]: тезисы докладов Междунар. конф. и Регион. Центр. – Азиат. Междунар. конф. «Химическая технология», (Москва, 17-23 июня 2007 г., Ташкент, 6-8 июня 2007 г.). – Т. 5. – М.: ЛЕНАНД, 2007. – С. 145–146.
11. A practical evaluation of acrylic resins and the development of a materials evaluation method / [M. Bientinesi, G. D'Elia, M. Seggiani and oth.] // World Leather. – 2005. – 18, № 4. – P. 31–32, 34–35.
12. Горбатов С.В. Разработка пластифицированного сополимерного продукта для наполнения и жирования натуральных кож / сб. научно-исслед. работ ЦНИИКП: Горбатов С.В., Тихвинская Н.П., Газиев Д.Г. – М.: Инфест, 2003. – С. 31-34.
13. Кошелева О.Э. Эффективные наполнители для кожевенного и мехового производства / О. Э. Кошелева, Е. Н. Попова // Кожа и обувь. – 2005. – № 6. – С. 24.
14. Наповнення полімером ксантан-акриламід / [І. Р. Цеменко, А. Г. Данилкович, Г. В. Цеменко, Р. В. Луцик] // Вісник КНУТД. – 2006. – № 4. – С. 63.
15. Water soluble polyelectrolytes for leather / Gabrielle Charlotte Chitanu, Carmen Gaudia / materials of International Symposium [«Advanced Materials and Processes for Ecological Manufacturing of Leather»], (Bucharest, 2 Nov. 2007). – Bucharest: Performantica, 2007. – P. 34–41.
16. Головтеева А. А. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха / А. А. Головтеева, Д. А. Куциди, Л. Б. Санкин. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 312 с.
17. Данилкович А. Г., Чурсин В. И. Практикум по химии и технологии кожи и меха / А. Г. Данилкович, В. И. Чурсин. – М.: ЦНИИКП, 2002. – 413 с.
18. Biodirectory 2004. – Vienna: AmerChem. Biosciences, 2004. – 793 p.

Надійшла 12.9.2009 р.