



Рис. 2. Розривне навантаження склейок, сформованих при різних температурах

З рис. 2 видно, що вихідні полімери характеризуються високою адгезією до текстильного субстрату. Адгезійна міцність склейок із сумішей полімерів збільшується при температурі обробки 120°C, а з подальшим її підвищенням суттєво не змінюється.

**Висновки.** Встановлена ефективність застосування сумішей полімерів у порівнянні з вихідними полімерами. При використанні сумішей такі показники, як ступінь твердіння полімерної плівки, структурні параметри сітки полімерів підвищуються, та дозволяють досягти максимальних значень при температурі теплової обробки 120°C. Сформовані полімерні плівки мають низьку гігроскопічність, та високі фізико-механічні показники, зокрема володіють вищою адгезією до текстильних матеріалів ніж індивідуальні полімери.

#### Література

1. Boyars, B., Daniels, E.S., Storer, R., Klein, A. The Influence of Latex Blend Composition on Crosslinking and Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 104, 3774-3779.
2. Geurts, J., Bouman, J., Overbeek, A. New Waterborne Acrylic Binders For Zero VOC paints. *J.Coat.Technol.Res.* 2008, 5, (1), 57-63.
3. Wicks, Z.W., Jr.; Jones, F.N.; Pappas, S.P. *Organic Coatings: Science and Technology*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1999, p.232.
4. Аверко-Антонович И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров : [учеб. пособие] / Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. / КГТУ. – Казань, 2002. – С. 502.
5. Практикум по физике и химии полимеров : учеб. пособие / [Аввакумова Н.И., Бударина Л.А., Двигун С.М и др.]. – М. : Химия, 1990. – С. 193–195.
6. Liu X, Fan X-D, Tang M-F, Nie Y, Synthesis and characterization of core-shell acrylate based latex and study of its reactive blends, *Int J Mol Sci*, 9, 2008, p. 342–354.

Надійшла 16.9.2012 р.

Рецензент: д.т.н. Д.Г. Сарібекова

УДК 675.046

О.А. ОХМАТ, Е.Є. КАСЬЯН, А.А. ГОРБАЧОВ

Київський національний університет технологій та дизайну

### ВПЛИВ СКЛАДУ БАГАТОШАРОВОГО ПОКРИТТЯ НА ЯКІСТЬ ОЗДОБЛЕННЯ ШЛІФОВАНИХ ШКІР

*Стаття присвячена вивченню формування покривної плівки на поверхні шліфованих шкір. В роботі досліджено вплив складових та їх витрат на комплекс властивостей покриття. Визначено вплив синтетичних барвників на якість покриття та його гідрофобність.*

*Article is devoted studying of possibility forming of coats on the nap leather. Influence of components and their flow on complex coating. We studied the influence of synthetic dyes on the coating quality and its waterproof properties.*

Ключові слова: оздоблювання, аніонні барвники, багатошарове покриття, шліфувана шкіра, гідрофобність, якість.

#### Постановка проблеми у загальному вигляді

Розробка якісного та конкурентоспроможного асортименту натуральних шкір досягається головним чином завдяки процесам оздоблення, зокрема, покривному багатошаровому фарбуванню, від якого залежать не лише зовнішній вигляд, але й експлуатаційні характеристики та комфортність виробів. На сьогодні найбільшим попитом користуються м'які шкіри для верху взуття з природною лицьовою поверхнею, з

досить обмеженою товщиною покриття і натуральною мереживкою. Такі шкіри виробляють з напівфабрикату високої якості, що має мінімальну кількість дефектів. На жаль, кількість сировини без пошкоджень лицьової поверхні обмежена. В більшості випадків лицьову поверхню необхідно шліфувати, оскільки лише одним покривним фарбуванням не завжди можна повністю усунути всі дефекти. Таким чином отримують шкіри з облагороженою лицьовою поверхнею, що дає можливість поліпшити зовнішній вигляд шкір із напівфабрикату, який має дефекти лицьової поверхні, підвищити їх якість і сортність.

#### Аналіз публікацій

В сучасних технологіях оздоблення шкіряного напівфабрикату із широкого спектра оздоблювальних матеріалів завдяки своїй унікальній будові та комплексу цінних властивостей перевага надається акрило-поліуретановим композиціям. Висока еластичність в широкому діапазоні температур, хороша міцність, висока адгезія до різних волокнистих матеріалів, велика зносо- і світлостійкість, а також хороша плівкоутворювальна здатність дозволяють використовувати їх у ролі плівкоутворювачів для оздоблення шліфованих шкір. Використання в оздоблювальних композиціях поліуретанів особливо цінне тим, що дає змогу підвищити міцність шкіри [1], а комбінація поліуретанів з акриловими плівкоутворювачами дозволяє отримати ефектне еластичне покриття [2], підвищити гідрофобність, зменшити витрати органічних розчинників, покращити паропроникність та водостійкість [3].

#### Постановка завдання

Покриття на шліфованих шкірах формується послідовним нанесенням кількох шарів оздоблювальних композицій, що наносять поступово в декілька прийомів (проходів). Кількість та склад цих шарів залежать не лише від характеру оздоблюваної поверхні, але й від матеріалів, що використовуються в кожному з шарів покриття. Мета роботи полягає у вивченні впливу складу багат шарового покриття на якість оздоблення та формування покриття на шліфованій шкірі.

#### Об'єкти та методи дослідження

За відсутності лицьової поверхні на шкірах, покривна плівка на них має достатню товщину. Останнє погіршує гігієнічні властивості шкіри в цілому, особливо це стосується повітро- та паропроникності. Для запобігання цьому в роботі вирішено замінити використання нерозчинних пігментів у покривній фарбі пігментними концентратами. Для їх отримання затирають сухий аніонний барвник необхідного кольору та білий пігментний концентрат, додаючи орбент. Орбент являє собою високодисперсну речовину на основі натуральних глинистих матеріалів, які сорбують барвник, попереджуючи його міграцію в плівці.

Об'єктом дослідження є технологія оздоблення шліфованих шкір з використанням азобарвників. Для проведення досліджень використано акрило-поліуретанові покривні композиції та наступні прямі дис- та триазобарвники фірми „Барва”: аніонний темно-зелений, молекулярна маса 863 г/моль; аніонний червоний МІХ, молекулярна маса 992 г/моль; аніонний чорний, молекулярна маса 861 г/моль; аніонний жовтий, молекулярна маса 711 г/моль.

Для оцінки покриття обрано ряд фізичних та фізико-механічних методів, що дають змогу оцінити якість оздоблення [4]. Ступінь гідрофобності визначено за крайовим кутом змочування [5]. Відносна помилка вимірювань обумовлена відповідними нормативами [4].

#### Виклад основного матеріалу

При проведенні експериментальних досліджень для нанесення покривних композицій використано шліфований напівфабрикат, виготовлений за методикою виробництва хромових шкір для верху взуття ЗАО „ВОЗКО”.

Першою стадією взаємодії композицій покривних фарб з поверхнею напівфабрикату є змочування. Від змочування поверхні залежить глибина проникання покривної фарби в товщу дерми. Для характеристики гідрофобності поверхні визначили усмоктувальну здатність, яка складає 38 хв.

Для проведення дослідження створено 11 дослідних груп, для яких варіювали витрати та колір барвників (табл. 1). Слід зазначити, що в роботі використано не тільки індивідуальні барвники чотирьох кольорів, але і їх суміші. Покриття на дослідні шкіри наноситься щітковим способом; воно включає нанесення 6 шарів з проміжним пресуванням (табл. 2).

Таблиця 1

#### План-матриця використання азобарвників

Шар покриття	Колір барвника	Витрати барвника, мас. частки, для дослідів											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Адгезійний		Використовується відповідна по кольору композиція барвників у кількості 0,4											
Середній	зелений	0,36			0,36				0,12	0,36	0,6	0,15	0,15
	червоний		0,36				0,36	0,36	0,12	0,15	0,15	0,6	
	чорний			0,36	0,3	0,66	0,3	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	
	жовтий							0,12	0,12	0,15	0,6	0,15	
Колір отриманого покриття		світло-зелений	рожевий	сірий	зелений	темно-сірий	червоно-рожевий	оливковий	сіро-зелений	чорно-зелений	темно-оливковий	темний-сіро-жовтий	

Візуальний та органолептичний огляд зразків показує, що дослідні шкіри мають гарний зовнішній вигляд. Комплексний аналіз якості отриманих зразків виявив, що показники покриття дослідних шкір відповідають вимогам Державного стандарту ДСТУ 2726-94 на шкіри для верху взуття із сировини великої рогатої худоби. Результати комплексу фізико-механічних випробувань представлені в таблиці 3.

Для дослідних шкір спостерігається досить високий рівень адгезії, що, на нашу думку, пов'язано з кількома факторами:

1) застосуванням суміші поліуретану з акрилатом, комбінація яких, як відомо, призводить до підвищення адгезії багат шарового покриття;

2) використанням у покривних фарбах замість нерозчинних у воді пігментів звичайних аніонних барвників із великою кількістю активних реакційно здатних груп у своїй структурі, які можуть взаємодіяти з групами колагену дерми;

3) введенням у систему в якості зв'язувального компонента білкової складової. Слід відмітити, що ця складова є окисленим білком, що привносить з собою велику кількість реакційно здатних гідроксильних груп, які можуть зв'язуватися з позитивно зарядженими групами барвників.

Таблиця 2

## Методика оздоблення дослідних шкір

Процес	Спосіб нанесення або обладнання	Температура, °С, витрати композиції г/м <sup>2</sup> , кратність обробки	Витрата хімічних матеріалів, мас. частки
Нанесення адгезійного ґрунту	Щітковий	1 прохід, 50–60 г/м <sup>2</sup>	Склад ґрунту: Водна воскова емульсія K-wax TSC, 20 % – 5 Поліуретанова аліфатична смола Sarpur 317, 20 % – 15 Поліуретанова аліфатична смола Hidroderm, 20 % – 15 Білок окислений, 40 % – 20 Орбент, 20 % – 10 Барвник – відповідно до табл. 1 Лакова емульсія на водній основі Hidrosicla/N – 3 Вода до густини 1,03–1,035 г/см <sup>3</sup>
Пресування	Гідропрес	80–100°С; 10 МПа	
Нанесення покривної фарби	Щітковий	4 проходи, 50–60 г/м <sup>2</sup>	Склад фарби: Орбент, 20 % – 10 Білий концентрат, 60 % – 3,5 Барвник – відповідно до табл. 1 Акриловий полімер Saracryl 588, 40 % – 26,5 Акрилова дисперсія Acriderm 202, 40 % – 2,5 Воскова емульсія, 20 % – 4,3 Воскова емульсія LV 5347, 20 % – 4,3 Розчин поліметилсилоксану Hydrotouch Sil11, 20 % – 5 Вода до густини 1,30–1,35 г/см <sup>3</sup>
Пресування	Гідропрес	80–100°С; 10 МПа	
Нанесення закріплюючого шару	Щітковий	1 прохід, 50–60 г/м <sup>2</sup>	Склад: Акриловий полімер Saracryl 588, 40 % – 32 Білок окислений, 20 % – 20 Воскова емульсія, 20 % – 2,5 Воскова емульсія LV 5347, 20 % – 2,5 Розчин гексаметилентетраміну, 10 % – 2 Сульфат хрому – 5 /варіанти 1–8 Сульфат цирконію – 5/ варіанти 9–11 Поліуретан Sarmod W 757, 40 % – 5 Вода до густини 1,045–1,050 г/см <sup>3</sup>

Різка зниження показника адгезії до мокрої шкіри, на нашу думку, пов'язано з тим, що перед вимірюванням адгезії до мокрої шкіри зразки витримують у воді протягом 3-х годин при температурі 60°С, пористість плівки зростає, відбувається часткове вимивання барвників не лише з самого покриття, а й з шарів дерми, до яких воно приєднується. Зв'язки при цьому порушуються і адгезія знижується [6]. Більш різке зменшення даного показника у випадку використання жовтого барвника (варіанти 7–11), очевидно, пов'язано з природою самого барвника. На відміну від чорного та зеленого барвників, які є класичними триазобарвниками, жовтий належить до сульфодисазобарвників, що вміщують дві сульфогрупи. Такі

барвники є дуже чутливими до дії води, особливо гарячої. Вони дуже швидко розчиняються і при нетривалому обводненні зразків можуть вимиватися з пофарбованого матеріалу. Чутливість до води може бути зменшена, якщо взяти аналогічний барвник без сульфогруп, але тоді забарвлений матеріал не буде стійким до дії світла та всіх механічних впливів.

Таблиця 3

## Властивості покриття

Дослід	Адгезія покриття до шкіри, Н/м:		Стійкість покриття:	
	сухої	мокрої	до багаторазового вигину, вигини	до мокрого тертя, оберти
1	310	93	> 20000	150
2	350	78		140
3	450	76		140
4	550	73		150
5	580	96		150
6	425	113		110
7	450	70		120
8	600	68		110
9	580	52		100
10	565	17		90
11	620	58		100
ГОСТ 939.88	200	70	15000	300

На дослідних шкірах не спостерігається ні міграції барвника на поверхню плівки, ні бронзування отриманого покриття. Скоріше за все, це пов'язано з кількома факторами:

1) введенням орбенту, який завдяки своїм властивостям сорбує молекули барвника, різко зменшуючи їх рухливість у покриттій фарбі;

2) введенням полідиметилсилоксану у середній шар покриття. Полідиметилсилоксан містить певну кількість дикарбонових кислот. Суміш дикарбонових кислот вносить з собою реакційно здатні карбоксильні групи, що можуть легко взаємодіяти з аміногрупами барвників та самого білка;

3) використанням окисленого білка, спиртові групи якого зв'язуються з аміногрупами барвника.

Висока стійкість до тертя отриманого покриття обумовлюється застосуванням у верхньому шарі комплексу матеріалів, що сприяють зв'язуванню компонентів між собою та останнього шару в цілому з середнім шаром покриття. Введення солей металів (хрому і цирконію) призводить до їх взаємодії з реагентами композиції, що містять карбоксильні та гідроксильні групи. Сіль хрому взаємодіє з карбоксильними групами, що входять до складу хромових комплексів та з формальдегідом, що утворюється в слабко кислому середовищі з уротропіну. Сіль цирконію може взаємодіяти зі спиртовими та азотомісними групами компонентів покриття з утворенням водневих або координаційних зв'язків. Окрім цього, наявність гідроксильних груп призводить до утворення великої кількості водневих зв'язків. Наявність у закріплюючому шарі гексаметилентетраміну, який розкладається в слабко кислому середовищі з утворенням формальдегіду, сприяє остаточному зшиванню структури плівки при її пресуванні [7].

Цікавим було і визначення гідрофобності отриманих шкір. Покриття на шкірах повинно мати певний ступінь гідрофобності для захисту від вологи повітря та атмосферних опадів. Використання у верхньому шарі покриття синтетичних барвників з різною молекулярною масою та різним вмістом циклічних сполук повинно привести до різної гідрофобності дослідних шкір. При пошукових дослідженнях було визначено, що крайовий кут змочування готових шкір був більший за  $90^\circ$  (візуальне визначення), а отже поверхня має гідрофобний характер. За допомогою сучасного метода визначення крайового кута змочування, розробленого інститутом хімії високомолекулярних сполук (м. Київ), для всіх дослідних груп було визначено крайовий кут змочування (табл. 4).

Таблиця 4

## Показники гідрофобності шкір

Дослід	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Крайовий кут змочування, $^\circ$	141	131	142	142	146	136	127	127	127	127	130

Отримані результати показують, що гідрофобність шкір зростає зі збільшенням витрат барвників з більшою молекулярною масою. Очевидно, це пов'язано з великою кількістю ароматичних складових у їх структурних формулах і з довжиною їх ланцюга. Окрім цього, відомо [8], що на підвищення гідрофобності впливає застосування у верхньому шарі воску та солей металів. Взаємодія воску, що містить гідроксильні групи, з солями хрому проходить з утворенням комплексних сполук. При формуванні плівки молекула

воску орієнтована своєю гідрофільною частиною до покриття, а гідрофобною – до повітря (тобто до неполярної фази). Зважаючи на надлишок воску у верхньому шарі, підвищення гідрофобності покриття значно зростає.

Зважаючи на те, що ми маємо багатокомпонентну систему, якість якої багато в чому залежить від пресування, було цікавим визначити, яких властивостей набуде покриття при пресуванні у виробничих умовах із застосуванням не лабораторного, а виробничого технологічного обладнання. Для дослідження вибрано зразки трьох варіантів 1, 6 та 11. В дослідженні варіювали температуру плити (70, 90, 100°C), тиск (100, 150, 200 та 300 атм.) та тривалість пресування (2 та 4 с).

Найкращих результатів (табл. 5) досягнуто для варіанту 6 при використанні для пресування тиску в 100 атм. Збільшення тиску пресування до 200–300 атм. недоцільно, оскільки це не призводить до покращення властивостей шкіри. Тривалість пресування залежить від температури плити: за температури 70°C тривалість повинна становити 4 с, а за температури 100°C – 2 с.

Таблиця 5

## Показник якості шкір

Дослід	Адгезія до шкіри, Н/м		Стійкість до багаторазового вигину, вигини	Стійкість до тертя, оберти		Повітропроникність, см <sup>3</sup> / (см <sup>2</sup> год)
	сухої	мокрої		сухого	мокрого	
6	310	220	80000	705	240	86,0
6	380	250	65782	775	240	69,8

## Висновки

1. Показники досліджуваних шкір в цілому відповідають вимогам Державних стандартів на відповідний вид продукції.

2. Показана можливість заміни пігментів водорозчинними синтетичними азобарвниками без втрати якості покриття. Вказана заміна призводить до покращення адгезії, підвищення стійкості до механічних впливів, поліпшених гігієнічних властивостей шкіри. Низька повітропроникність шкір скоріш за все пов'язана з нанесенням 6 шарів покриття; однак шкіри мають достатньо високу відносну паропроникність, що коливається в межах 110–125%. Але з досвіду шкіряників і взуттєвиків відомо, що вплив повітропроникності шкір для вентиляції в середині взуття несуттєвий, бо повітропроникність взуття в основному залежить від конструкції моделі, а комфортність носіння взуття забезпечує саме паропроникність.

3. З урахуванням складових покривної фарби (аніонні барвники, акрилові та поліуретанові плівкоутворювачі, комплексні сполуки хрому, суміш восків), визначено оптимальний склад акрилоуретанових композицій, що забезпечує гідрофобність дослідним шкірам.

## Література

1. Шименович Б. С. Новые химические материалы / Б. С. Шименович // Кожевенно-обувная промышленность. – 1998. – № 1. – С. 44–46.
2. Веридусова В. В. Зависимости термодинамических свойств линейных полиуретанов от их состава и структуры / В. В. Веридусова, Б. В. Лебедев // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – № 2. – С. 322–329.
3. Гурова Н. П. Полиуретаны для отделки кож / Н. П. Гурова, Н. Н. Фирсова, Т. А. Ларкина, К. М. Зурабян // Кожевенно-обувная промышленность. – 1980. – № 9. – С. 32–36.
4. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: навч. посібник [для студ. вищ. навч. закл.] / А. Г. Данилкович. – К.: Фенікс, 2006. – 240 с.
5. Бабич В. Ф. Исследование межфазного натяжения между компонентами термопластичных смесей на основе каучука и полифенолов, наполняющих резиновой крошкой / В. Ф. Бабич, Л. Н. Перепелицына, А. Л. Толстов // Каучук и резина. – 2005. – № 4. – С. 7–11.
6. Кошелева О. З. О некоторых факторах, влияющих на адгезию покрытия к коже / О. З. Кошелева, Г. А. Пучкина // Кожевенно-обувная промышленность. – 1998. – № 4. – С. 27–28.
7. Орлова О. Д. Розробка нового асортименту шкір з урахуванням аніонно-катионного балансу в оздоблювальних композиціях: автореф. дис. на здобуття наук, ступеня канд. техн. наук: 05.19.05 «Технологія шкіри та хутра» / О. Д. Орлова. – К., 2001. – 18, [1] с.
8. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра / [Горбачов А. А., Кернер С. М., Андреева О. А., Орлова О. Д.]. – К.: КНУТД, 2007. – 190 с.

Надійшла 7.9.2012 р.