

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ КОЖИ

*В статье изложены экспериментальные данные изменения термостабильности анионоактивного полиуретанового пленкообразователя для кожи при модификации его природными материалами. Это связано с протеканием целого ряда химических реакций между органической и неорганической частями системы с формированием новой структуры.*

*The article describes the experimental data of the changes in the thermal stability of the anionic polyurethane film former for the leather during its modification with natural materials. This is due to the occurrence of a series of chemical reactions between organic and inorganic parts of the system with the new structure formation.*

Ключевые слова: кожа, отделка, пленкообразователь, анионоактивный полиуретан, коллагенсодержащий продукт, Na-монтмориллонит, термостабильность.

### Вступление

Известно большое количество модифицированных композиций, применяющихся для отделки кож, которые позволяют получать покрытия с высокими технологическими и потребительскими характеристиками. Свойства отделочных покрытий на коже зависят, в первую очередь, от свойств используемых пленкообразователей, применяемых в покрывном крашении кож [1].

Современные ресурсосберегающие технологии производства и отделки кож предусматривают использование натуральных полимеров животного и растительного происхождения [2]. Кроме доступности и безопасности они, как правило, поддаются биологическому разложению, которое существенно уменьшает затраты на утилизацию и переработку отходов. Смешивание синтетических полимеров с натуральными является одним из самых простых и эффективных методов модификации их свойств [3].

### Постановка проблемы в общем виде

Использование в композициях для покрывного крашения кож коллагенсодержащих продуктов (КП) позволяет значительно увеличить адгезию покрытия к сухой и мокрой коже, стойкость к многократному изгибу и сухому трению, термомеханическую стойкость, не ухудшая при этом его жесткость [4]. Однако, свойства композиционных полимерных материалов определяются не только выбором их составляющих, но и природой взаимодействия между ними в процессе получения.

Полимерные материалы, модифицированные наноразмерными частицами слоистых силикатов, обладают рядом существенных преимуществ. При введении в полимерную матрицу Na-монтмориллонита ( $\text{Na}^+$ -ММТ) происходит увеличение модуля упругости, прочности, повышение термической стабильности, снижение паропроницаемости материала [5, 6].

Интересным в этом плане является получение новых пленкообразователей путем модификации дисперсий полиуретановых аниономеров (АПУ) в водном растворе коллагенсодержащим продуктом с применением гидрофильной натриевой формы ( $\text{Na}^+$ -ММР) для формирования композитов из водных дисперсий, использующихся в покрывном крашении кож. Совмещение ценных свойств таких материалов является важной практической задачей.

### Анализ последних исследований

Полиуретановые иономеры, полученные методом эмульсионной полимеризации, отличаются рядом свойств от материалов, полученных в блоке и в растворе, что связано с конформационными особенностями макромолекул, иной молекулярной массой и наличием ионных центров в цепи макромолекулы. Способность АПУ спонтанно диспергироваться с образованием стойких водных дисперсий является их принципиальным преимуществом по сравнению с традиционными полиуретанами (ПУ) в органических растворителях. Кроме того, введение ионных групп в структуру гидрофобного ПУ приводит к существенному изменению свойств последнего (температуры стеклования, физико-механических показателей, степени гидрофильности) [7]. Еще одним немаловажным преимуществом АПУ является их низкая вязкость наряду с высокой молекулярной массой и нетоксичность, что значительно расширяет области их применения [8].

Ввиду того, что АПУ получают в виде водных дисперсий, то чаще всего их совмещают с природными полимерами путем смешения их водных растворов [9– 12]. Недостатком получения таких смесей является использование пластификаторов, увеличивающих время приготовления растворов, при этом материал становится еще более гидрофильным и нестабильным во времени.

Изучение свойств эмульсионных пленок полученных смешением на стадии синтеза представляет как научный, так и практический интерес.

Исходя их химического строения и способа получения модифицированных АПУ, очевидно, что структура и свойства таких полимерных материалов определяются соотношением и степенью

совместимости компонентов, распределением внутри- и межмолекулярных связей в цепи полимера.

#### Постановка задания

В процессе нанесения и формирования покрытия компоненты покрывной краски, в частности, растворитель и пленкообразователь, в большей или меньшей степени диффундируют внутрь дермы. Глубина их проникновения зависит от состояния лицевой поверхности кожного полуфабриката и от свойств покрывной композиции.

В результате такой диффузии полимерный пленкообразователь должен оказывать определенное влияние на полуфабрикат и, так или иначе, образовывать в структуре дермы определенные связи. При наличии в составе полимера реакционноспособных групп, как у модифицированного АПУ, и присутствия значительного количества активных центров в структуре дермы, как коллагеновых, так и привнесенных обрабатываемыми материалами, взаимодействие между ними должно привести к изменению свойств кожного полуфабриката и готовой кожи. Такое предположительное взаимодействие соответствующим образом будет влиять и на термостойкость лицевого слоя кожи и покрывной пленки.

Поэтому главной целью данной работы является изучение влияния модифицированного АПУ на физические и химические превращения поверхности кожи и ее термическую стойкость путем исследования процессов термодеструкции желатиновых пленок, модифицированных анионоактивным полиуретаном.

#### Объекты и методы исследования

Динамический TGA анализ пленок выполняли с использованием прибора компании NETZSCH-Gerätebau GmbH TG 209 F1 Libra® с программным обеспечением Proteus® Software, работающим под Windows®. Исследования проводили при скорости подъема температуры 20 град/мин до 700°C в атмосфере азота и воздуха с выделением газообразных продуктов деструкции. Вес образцов составлял 500 мг.

В качестве объектов исследования использовали пленки хромированного желатина (образец 1\*), исходного анионоактивного полиуретана (АПУ) (образец 2), АПУ модифицированного коллагенсодержащим продуктом (образцы 3, 3"), АПУ модифицированного коллагенсодержащим продуктом и монтмориллонитом (Na<sup>+</sup>-ММР) гидрофильной натриевой формы (образцы 4, 4"), а также пленки хромированного желатина, обработанные модифицированным АПУ (образец 5) (табл. 1).

Как модель кожи использовали 5-процентный раствор хромированного желатина. Пленки получали из 5-процентного раствора пищевого желатина, обработанного на протяжении 3 часов солями хрома III в количестве 12 % от массы сухого белка при температуре 20±2°C. Дисперсию иономерного полиуретана вводили в раствор дубленого желатина в количестве 20 % от его сухой массы при температуре 20±2°C. Пленки толщиной 100 мкм отливали на тефлоновых кюветках, после чего высушивали их при комнатной температуре 72 часа, а потом при t=60°C до постоянной массы.

Стойкость образцов к термоокислительной деструкции определяли по температурным и термогравиметрическим характеристикам [13], полученным в ходе динамического термогравиметрического анализа.

Таблица 1

Композиционные составы исследованных образцов

№ образца	Состав образцов		Примечание	
		Модификатор		
1*	Хромированный желатин (ХЖ)	-	в атмосфере воздуха	
2	Анионоактивный полиуретан (АПУ)	-	в атмосфере воздуха	
3	Анионоактивный полиуретан (АПУ)	Коллагенсодержащий продукт (КП)	в атмосфере воздуха	
3"	Анионоактивный полиуретан (АПУ)	Коллагенсодержащий продукт (КП)	в атмосфере азота	
4	Анионоактивный полиуретан (АПУ)	Коллагенсодержащий продукт (КП)	Натриевая форма монтмориллонита (Na <sup>+</sup> -ММР)	в атмосфере воздуха
4"	Анионоактивный полиуретан (АПУ)	Коллагенсодержащий продукт (КП)	Натриевая форма монтмориллонита (Na <sup>+</sup> -ММР)	в атмосфере азота
5	Хромированный желатин (ХЖ)	Анионоактивный модифицированный коллагенсодержащим продуктом (КП)	полиуретан (АПУ)	в атмосфере воздуха

По результатам полученных экспериментальных данных проводили комплексный анализ исследованных образцов, а именно: определение массы/температуры; температуры начала и конца потери массы по TG-кривой (экстраполяцией); автоматическое определение стадий изменения массы; изменение массы ( $\Delta m$ ) в %; температурный максимум 1-й и 2-й производной термогравиметрической кривой; определение массового остатка.

Для хорошо разделенных стадий деструкции и стадий, которые лишь частично перекрываются, рассчитывали энергии активации с использованием интегрального метода Бройдо [14] путем линеаризации зависимости  $-\ln \ln [W_0/W_0 - W]$  от  $100/T$  для каждой конкретной стадии.

$$(-\ln \ln [W_0/W_0 - W]) = E (1000/T) + A,$$

где  $[W_0/W_0 - W]$  – мгновенная концентрация деструктирующего реагента;  $T$  – соответствующая ей температура, К;  $E$  – энергия активации процесса, кДж/моль;  $A$  – константа, связанная с предэкспоненциальным множителем Аррениусовской зависимости процесса.

#### Изложение основного материала

Как известно, окислительная деструкция отличается малой избирательностью, что объясняется ее свободнорадикальным механизмом и выражается в том, что при окислении кислородсодержащих полимеров наряду с валентными связями макромолекулярной цепи затрагиваются еще и функциональные группы и связи С–Н. Чем выше молекулярная масса полимера, тем в большей степени он подвергается окислительной деструкции, интенсивность реакции которой возрастает под влиянием повышенной температуры, способствующей активации кислорода и увеличению скорости его диффузии внутрь полимера.

Процесс термической деструкции полимеров представляет собой совокупность гомогенных и гетерогенных химических реакций и фазовых превращений, сопровождающихся обычно поглощением тепла и понижением молекулярной массы за счет выделения летучих продуктов разложения. Реакция термодеструкции ускоряется веществами, легко распадающимися на свободные радикалы. Характерная особенность этого типа деструкции состоит в том, что она приводит не только к снижению степени полимеризации и изменению структуры макромолекулы, но также к деполимеризации.

Из термограмм исходного АПУ (кривая 2), хромированного желатина (ХЖ) (кривая 1\*) (имитирует продубленную кожу) и продуктов их модификации (кривые 3, 3", 4, 4", 5) (рис. 1, 2), были определены температуры начала разложения образцов, потеря массы ( $\Delta m$ ) на момент достижения температуры максимальной скорости разложения ( $T_{\max}$ ), величина коксового остатка, максимальная скорость разложения и эффективная энергия активации (табл. 2 и 3). Как видно из табл. 3, и рис. 1, 2 падение веса всех образцов проходит в несколько стадий разной интенсивности, которые отображают ход химических и физических преобразований пленкообразователя при нагревании в атмосфере воздуха (рис. 2а) и в атмосфере азота (рис. 2б). Количество стадий разложения, соотношения их интенсивностей и температурный интервал стадий зависят от модификатора.

Характер кривых TG имеет сходство для всех пленок, за исключением образца 1\* хромированного желатина (рис. 1в). Термодеструкция ХЖ заканчивается при  $794^\circ\text{C}$  и представляет собой многостадийный процесс превращений: сначала коллагената хрома, а после  $400^\circ\text{C}$  – хромового комплекса с окончательным окислением промежуточных продуктов до оксида хрома. Как видим, термодеструкцию пленок ХЖ можно разделить на четыре основных стадии (рис. 1в, табл. 3). Если сравнивать прохождение термических преобразований ХЖ с нативным белком (плавление, переход в вязкотекучее состояние) и термодеструкцию с соответствующими максимумами при температурах  $130$ ,  $230$  и  $270^\circ\text{C}$  [15], можно проследить некоторое смещение пиков DTG ХЖ (рис. 2а) в сторону повышения температуры деструкции, благодаря структурирующему эффекту дубильных соединений хрома.

1. Анализируя данные DTG и результаты их обработки (табл. 2, 3, образец 1\*), можно отметить, что низкотемпературная I стадия распада ХЖ ( $69$ –  $129^\circ\text{C}$ ) объясняется испарением механически и адсорбционно связанной воды в процессе нагревания. При этом образец теряет около  $9,4\%$  массы при пике  $85^\circ\text{C}$ . На этом этапе возможна перегруппировка хромовых комплексов и удаление молекул воды из внутренней координационной сферы комплекса с образованием дополнительных связей между белком и дубителем. Это предположение подтверждается значительной  $E_{\text{акт}} = 74$  кДж/моль. В области температур  $130$ –  $260^\circ\text{C}$  (рис. 2, кривая 1\*) не наблюдается значительного падения массы образца, что указывает на протекание физических процессов плавления аморфных, а затем и кристаллических зон желатина и его переход в вязкотекучее состояние.

Таблица 2

#### Результаты термоокислительной деструкции

№ образца	$T_{\text{start}}$ разложен, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{fin}}$ процесса, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{max.с.}}$ разл., $^\circ\text{C}$	Макс. скор. разл., $\text{dm/dt}$ , (мг/мин)	Потеря массы, %, при $T_{\text{max.с.}}$ разл.	Коксовый остаток, %
1*	244	794	317	0,8	20,1	12,08
2	185	640	416	1,7	29,9	0,03
3	264	700	349	1,34	25,2	0,49
3"	279	700	432	3,0	41,3	3,79
4	308	700	408	2,27	18,2	9,96
4"	315	700	432	2,53	32,9	13,45
5	294	700	497	1,17	16,9	4,4

Примечание: номера образцов соответствуют обозначениям в табл. 1

Третья стадия процесса характеризуется интенсивным распадом в области температур ( $244$ –  $354^\circ\text{C}$ ),

значительной потерей массы (до 20,1 %) с максимальной скоростью падения массы 0,8 мг/мин при 317°C. Эта стадия связана с термическими превращениями полипептидной цепи, разрушением координационных и электровалентных связей основного сульфата хрома с белком, началом интенсивных термоокислительных процессов с поглощением тепла и выделением газообразных продуктов. На это указывает наибольшая  $E_{\text{акт}}$  – 80 кДж/моль. Незначительная энергия разрыва связей (31 кДж/моль), на четвертой стадии процесса (462–477°C), с потерей около 1,7 % массы, позволяет предположить, что на этой стадии происходит термодеструкция полимерной цепи с переходом хромового комплекса в более простое соединение, например сульфат хрома.

Заключительная стадия термоокислительной деструкции с широким пиком (656–744°C) протекает со значительной  $E_{\text{акт}}$  (71 кДж/моль) и потерей массы 3,25 %. Это может свидетельствовать об окончательном превращении промежуточных соединений хрома в окисел хрома с соответствующим газовыделением, а также разрушением и полным сгоранием углеродного каркаса. Коксовый остаток образца составляет 12 %.

2. В исходном АПУ (рис. 2а, образец 2, табл. 3,2) почти отсутствует влага и поэтому на I стадии процесса потеря массы составляет всего около 0,88 % при более низкой температуре дегидратации (62–110°C). Из литературных данных [16] известно, что наиболее слабой в полиуретанах является полиуретановая связь, а значит термическая деструкция в интервале температур второй стадии процесса (185–230°C) с потерей массы в 3 % начинается с распада связи C–N в уретановой группе –NH–CO–O– с выделением CO<sub>2</sub>, и небольшой энергией разрыва связей – 65 кДж/моль.

Таблица 3

**Постадийная энергия активации и потеря массы образцами при деструкции**

№	Температурный интервал ( $\Delta T$ ), °C/ потеря массы $\Delta m$ , % при $T_{\text{max.c}}$ по стадиям					$E_{\text{акт}}$ (кДж/моль)				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
1*	69–129/ 85; 9,36	–	244–354/ 317; 20,1	462–477/ 470; 1,74	656–744/ 666; 3,25	74	–	80	31	71
2	62–110/ 71; 0,88	185– 230/ 208; 3,0	260–287/ 272; 5,95	403–430/ 416; 29,9	576–608/ 598; 3,25	56	65	108	220	97
3	62–114/ 84; 0,97	237– 272/ 264; 5,3	332–367/ 349; 25,2	414–447/ 432; 14,8	492–559/ 492; 10,1	72	132	183	31	91
3"	62–147/ 92; 0,74	279– 344/ 327; 15,8	–	410–452/ 432; 41,5	–	70	117	–	269	–
4	73–120/ 95; 0,98	–	308–355/ 340; 20,9	400–425/ 408; 18,2	480–495/ 488; 9,3	69	–	147	193	213
4"	72–122/ 95; 0,71	–	315–382/ 367; 20,3	415–455/ 432; 32,9	–	61	–	119	221	–
5	79–119/ 99; 2,36	–	294–354/ 332; 23,3	414–449/ 434; 9,82	484–507/ 497; 16,9	69	–	101	68	330

Примечание: номера образцов соответствуют обозначениям в табл. 1

Третья стадия деструктивного процесса с пиком 272°C отображает образование фрагментов молекул (выделение газов) и означает рекомбинацию валентных связей или образование новых, более термостойких соединений. Процесс деструкции идет с потерей массы 5,95 % и энергией активации 108 кДж/моль.

Максимальная скорость потери массы 1,7 мг/мин исходного АПУ на кривой DTG наблюдается на четвертой стадии процесса деструкции при температуре 416°C, что составляет 29,9 % от массы образца. Энергия разрыва связей этой стадии самая высокая и составляет 220 кДж/моль. Можно предположить, что на этой стадии деструкции происходит разрушение структуры АПУ, сопровождающееся окислительными процессами с получением промежуточных продуктов и выделением газовой фазы [17].

Процессы, происходящие на последней стадии термодеструкции, с пиком 598°C и незначительной потерей массы 3,25 %, связаны с термоокислительным разрушением углеродного каркаса. Эффективная энергия активации составляет 97 кДж/моль.

3. Как видно из табл. 2 и 3, а также рис. 2а, термостойкость образцов 3 и 4 повышается благодаря присутствию в системе полимочевины (кривая 3, стадия II, III) и продукта взаимодействия органической и неорганической составляющих с получением уретаноподобных структур типа Si–O...H–C, Si–O–C, R–COO–Na–Si (кривая 4, стадия III, IV). Уменьшение массы образцов на I стадии происходит за счет потери кристаллизационной воды.

Введение КП в композиции оказывает некоторое термостабилизирующее действие на второй стадии деструкции, смещая температуру пика полимера на 56°C в область высших температур в сравнении с исходным АПУ (рис. 2а, кривая 3, табл. 3).

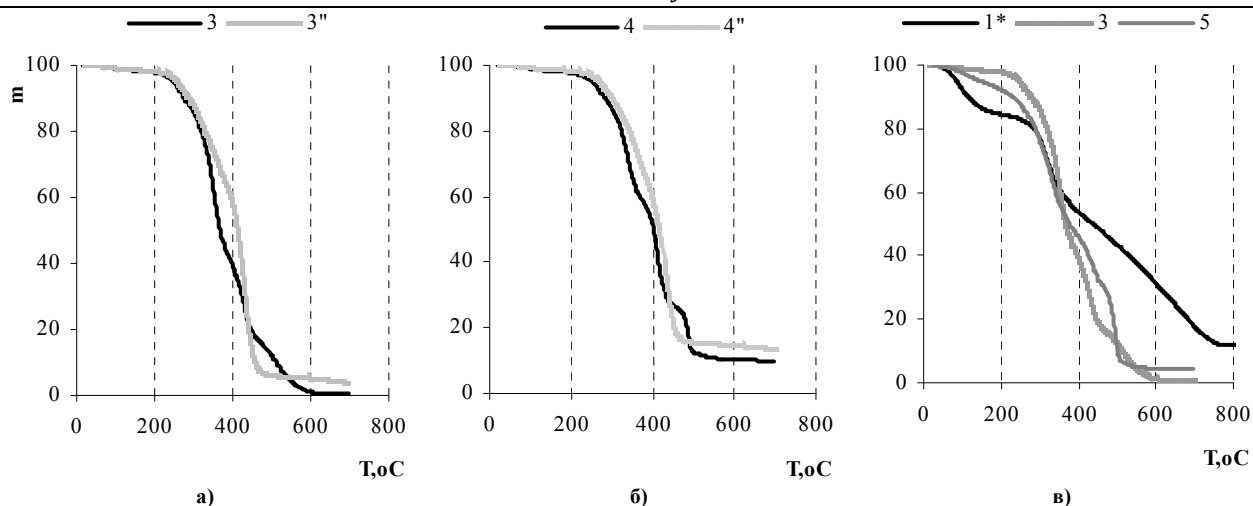


Рис. 1. Термогравиметрические кривые АПУ (номера кривых соответствуют номерам в таблице 1)

Температура начала разложения в атмосфере воздуха модифицированных коллагенсодержащим продуктом образцов на  $79^{\circ}\text{C}$  выше в сравнении с чистым АПУ (табл. 2). При этом они больше теряют в массе, что вместе с заметно растущей (почти в два раза) энергией активации второй и третьей стадии разложения подтверждает факт химической модификации анионоактивного полиуретана коллагеновым продуктом. Учитывая высокую химическую активность КП, можно предположить, что, как и коллаген, продукт его гидролиза может вступать в реакцию с полиуретановым иономером, образуя все возможные виды связей: от вандерваальсовых до ковалентных.

4. Модифицированный монтмориллонитом полимер начинает разлагаться при температуре на  $120^{\circ}\text{C}$  выше, чем органический аналог АПУ. Его коксовый остаток составляет около 10 %, в то время как исходный АПУ сгорает почти полностью. Для образца 4 модифицированного  $\text{Na}^+$ -ММР на третьей стадии в интервале температур  $308\text{--}355^{\circ}\text{C}$  происходит, вероятнее всего, разрыв скелета молекулы по  $\text{Si-O-C}$  связи, энергия когезии которой ниже, чем  $\text{C-C}$  и  $\text{Si-Si}$  с образованием силоксановых структур. Одновременно протекают окислительные процессы разложения углеводородных продуктов деструкции, сопровождающиеся большими экзотермическими эффектами и наибольшей скоростью деструкции ( $2,27\text{мг/мин}$ ). Две последующие стадии в интервалах  $400\text{--}425^{\circ}\text{C}$  и  $480\text{--}495^{\circ}\text{C}$  характеризуются меньшей скоростью деструкции и повышенными значениями эффективной энергии активации. Сложность процесса термодеструкции может быть результатом того, что добавка слоистого силиката играет роль инициатора коксообразования вследствие оказываемых барьерных эффектов на летучие продукты, образующихся в результате термической деструкции, а также и других явлений, связанных с изменением энтропии цепей макромолекул приповерхностного слоя нанокомпозитов.

Очевидно, в данном случае проявляются структурные особенности наполненного полимера: с одной стороны разрыхления полимерной структуры, которая способствует увеличению диффузии кислорода в полимер и активации окисления модифицированных АПУ, а с другой – усиленного каталитического влияния поверхности оксида на границе полимер –  $\text{Na}^+$ -ММР. Можно полагать, что введение неорганических фрагментов в структуру АПУ сопровождается изменением характера и скорости процессов термодеструкции, обусловленных рядом причин, основной из которых является изменение энергии диссоциации связей вследствие дополнительных взаимодействий (вандерваальсовых, водородных и др.) с продуктами термодеструкции.

5. Кривые DTG снятые в атмосфере азота (рис. 2б, табл. 1, 2, 3, образец 3'') отличаются от кривых снятых на воздухе. Количество стадий процесса уменьшается с пяти до трех, а это означает, что окислительные процессы оказывают значительное влияние на деструкцию модифицированных АПУ. При этом вторая стадия разложения образца 3'' сдвигается в область более высоких температур в среднем на  $50^{\circ}\text{C}$  (табл. 3), а энергия разрыва связей этой стадии уменьшается на  $15\text{ кДж/моль}$ . Также сдвигается пик максимальной скорости разложения со значительным повышением эффективной энергии активации на этой стадии.

6. TG-кривые (рис. 16), DTG кривые (рис. 2б) и данные табл. 2 и 3 для кремнийорганического образца 4'' в атмосфере азота и 4 на воздухе, имеют сходный характер. Начало термодеструкции в азоте сдвигается в область более высоких температур всего на  $7^{\circ}\text{C}$  по сравнению с термоокислительной деструкцией этого образца. Пик максимальной скорости разложения образца сдвигается в более высокотемпературный режим с увеличением количества коксового остатка (табл. 2).

Таким образом, показано, что при модификации анионоактивного полиуретанового пленкообразователя для кожи природными материалами его термостабильность повышается. Это связано с протеканием целого ряда химических реакций между органической и неорганической частями системы с формированием новой структуры.

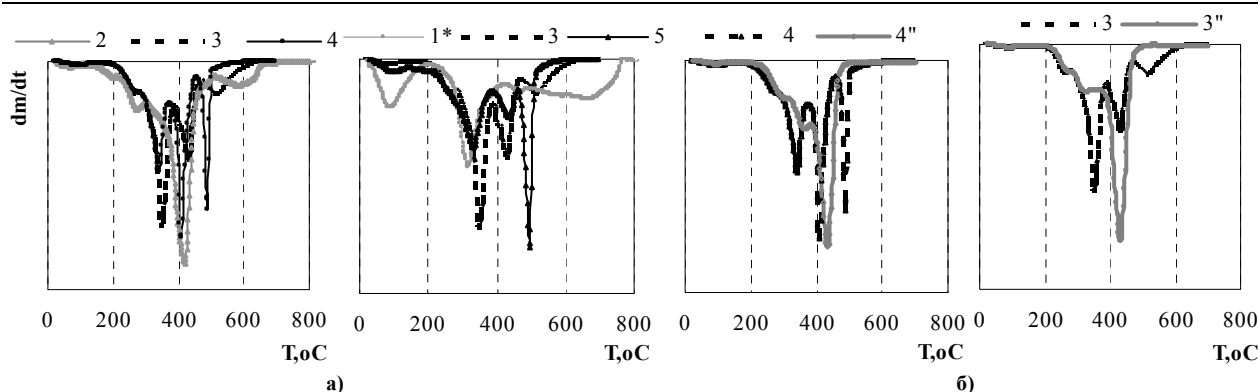


Рис. 2. DTG кривые образцов АПУ: а) в атмосфере воздуха; б) в атмосфере азота (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1)

7. Свойства модифицированных желатиновых пленок совмещают индивидуальные свойства отдельных компонентов композиции, и по характеру кривые DTG (рис. 1в, рис. 2а, кривая 5) совмещают свойства как ХЖ, так и АПУ.

Первая стадия образца 5, охватывает интервал (79–119°C), в котором проявляется пик с максимумом 99°C, что на 15°C выше, чем в образце 3 и  $E_{\text{акт}} - 69$  кДж/моль. Схожесть показателей можно объяснить процессом дегидратации композиционных пленок при нагревании. Желатиновые пленки по своей природе более гидрофильные в сравнении с полиуретановыми, однако, дисперсия анионоактивного полиуретана, модифицированная КП привносит в систему ионные центры солевых групп третичного атома азота, которые и выравнивают их гидрофильности, вследствие силы обменных хромовых комплексов с ионными центрами АПУ.

Вторая стадия (130–270°C) термоокислительной деструкции модифицированных желатиновых пленок, как и для ХЖ, объясняется процессом плавления. Начало деструкции третьей стадии (294–354°C) смещено вправо на 50°C и протекает почти с такой же потерей массы, что и ХЖ. Учитывая большую потерю массы (23,3 %) и увеличенную  $E_{\text{акт}} - 101$  кДж/моль для образца 5 (табл. 3) в сравнении с хромированным желатином, можно допустить расширение зоны кристалличности в модифицированных композициях в результате взаимодействия активных центров хромированного желатина и ионных центров анионного полиуретана. Возможно, эта стадия деструкции характеризует процессы полиморфных превращений монотропного характера, в результате которых образуется стойкая кристаллическая структура. Достаточно высокая  $E_{\text{акт}}$  термического распада для образца 5 свидетельствует о разрушении на этой стадии намного более крепкой структуры, чем хромированный желатин.

Разрушение полиуретановой составляющей образца 5 происходит при температуре (414–449°C), близкой к образцу 3, с уменьшением потери массы почти в 2 раза (табл. 3), и увеличением эффективной энергии активации в 2 раза. Следовательно, термодеструкция полиуретановой составляющей проходит медленнее, с большими энергетическими затратами, что подтверждает факт химической модификации белковой составляющей анионным полиуретаном. Можно допустить, что в процессе модификации происходит перераспределение части координационных и электрвалентных связей  $\text{COO}-\text{Cr}-\text{OOC}$  белка, образуя подобные связи  $\text{COO}-\text{Cr}-\text{OOC}$  полиуретана со свободными активными центрами, создавая таким образом условия для формирования более термостойкой кристаллической структуры модифицированного образца 5.

Максимальная скорость разложения полиуретановой составляющей 1,17 мг/мин. В сравнении с образцом 3, для модифицированной желатиновой композиции пик максимальной скорости деструкции смещен на 148°C в область высоких температур (рис. 3). Как и в образце 3, в модифицированной желатиновой пленке на этой стадии проходит деструкция полимерной цепи и интенсивное окисление промежуточных продуктов. Высшее (330 кДж/моль) значение  $E_{\text{акт}}$  в сравнении с модифицированным АПУ свидетельствуют о некоторой внутренней пластификации полимера белком, в результате чего появляется подвижность частично сегментированных полимерных цепей и формируется более пористая структура [18]. Также, на этой стадии возможно взаимодействие соединений хрома, которые высвободились после распада полипептидных цепей, с активными группами анионоактивного полимера, в результате чего и происходит постепенное смещение пика на кривых TG и DTG (кривая 5).

Очевидно, что термодеструкция модифицированных желатиновых пленок по характеру кривых и, согласно анализа вычисленных показателей, больше подобна термодеструкции АПУ, что указывает на существенное влияние последних на хромированные желатиновые пленки при их физико-химическом и химическом взаимодействии.

### Выводы

Термические исследования модифицированных АПУ показали их высокую термостойкость, проявляющуюся в высокой температуре начала термоокислительной деструкции, незначительной потере массы при этом и значительной энергии активации термодеструкционного процесса.

При добавлении анионоактивных полиуретанов к хромированному желатину термодеструкция последнего происходит медленнее, со значительно большими энергетическими затратами, что говорит о

химической модификации пленок хромированного желатина анионоактивным полиуретаном.

Таким образом, показано, что при модификации анионоактивного полиуретанового пленкообразователя для кожи природными материалами его термостабильность повышается. Это связано с протеканием целого ряда химических реакций между органической и неорганической частями системы с формированием новой структуры.

Сравнительный анализ термических характеристик исследованных исходных и модифицированных композиций подтверждает данные спектральных исследований [19], которые обнаруживают образование дополнительных связей между активными группами полиуретана, белка и хромового дубителя, что, в свою очередь, допускает возникновение такого же взаимодействия при покрывном крашении кож анионоактивным полиуретаном.

### Литература

1. Отделка кож / [И. П. Страхов, А. А. Головтеева, Д. А. Куциди, Л. Б. Санкин]; под ред. И. П. Страхова. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983. – 360 с.
2. Пат. 2160784 Россия, МПК<sup>7</sup> С 14 С 11/00, 13/00. Способ отделки кожи для одежды / Кунц М. И., Шлык Г. Г., Кривошеева Н. А. и др.; заявл. 27.03.2000; опубл. 20.12.2000, Бюл. № 35.
3. Ковтуненко О. В. Compositions based on acrylate copolymer and collagen-comprising product / О. В. Ковтуненко, Т. В. Травинська // IV Українсько-Польська наукова конференція: тези доп. – Дніпропетровськ: КДХТУ, 2006. – С. 94.
4. Пат. 69894 А Україна, МПК<sup>7</sup> С14 С11/00. Склад для оздоблювання натуральної шкіри / Ковтуненко О. В., Журавський В. А., Касьян Е. Є., Горбачов А. А.; заявник та патентовласник Київський національний університет технологій та дизайну. – № 20031211521; заявл. 12.12.03; опубл. 15.09.04, Бюл. № 9.
5. Jiawen Xiong. Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite / Jiawen Xiong, Zhen Zheng, Hongmei Jiang [et al.] // Composites: Part A. – 2007. – 38, No 1. – P. 132– 137.
6. Хачатрян А. В. Использование кремнийорганических препаратов при обработке натуральных кож / А. В. Хачатрян, С. М. Маркарян // Кожевенно-обувная промышленность. – 2008. – № 4. – С. 19– 20.
7. Capek I. Nature and properties of ionomer assemblies. II. / Ignác Capek // Advances in Colloid and Interface Science. – 2005. – № 118. – P. 73– 112.
8. Delpech M. Waterborne anionic polyurethanes and poly (urethane-ureas): influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties / M. Delpech, F. Coutinho // Polymer Testing. – 2000. – № 19. – P. 939– 952.
9. Cao X. Preparation and properties of plasticized starch modified with poly (ε-caprolactone) based waterborne polyurethane / X. Cao, P. R. Chang, M. A. Huneault // Carbohydrate Polymers. – 2008. – № 71. – P. 119– 125.
10. Lu Y. Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources / Y. Lu, L. Tighzert, P. Dole [et al.] // Polymer. – 2005. – № 46. – P. 9863– 9870.
11. Wang Y. Rheological behavior of waterborne polyurethane/starch aqueous dispersions during cure / Y. Wang, A. Lue, L. Zhang // Polymer. – 2009. – № 50. – P. 5474– 5481.
12. Cao X. Structure– properties relationship of starch/waterborne polyurethane composites / X. Cao, L. Zhang, J. Huang [et al.] // Journal of Applied Polymer science. – 2003. – № 90. – P. 3325– 3332.
13. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров / Рабек Я. – М.: Мир, 1983. – Т. 2. – 479 с.
14. Broido A. A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetry analyse data / A. Broido // J. Polym. Sci. – Part A. – 1969. – Vol.7. – № 2. – P.1761 – 1773.
15. Михайлов А. Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки / А. Н. Михайлов. – М.: Легкая индустрия, 1971. – 528 с.
16. Дорофеева И. Б. Физико-химия полиуретанов / И. Б. Дорофеева, В. А. Кособуцкий, О. Г. Тараканов. – К., 1981. – С. 76– 78.
17. Shufen L. Studies on the thermal behavior of polyurethanes / L. Shufen, J. Zhi, Y. Kaijun // Polymer Plastics Technology and Engineering. – 2006. – № 45. – P. 95– 108.
18. Райт П. Полиуретановые эластомеры / П. Райт, А. Камминг. – Л.: Химия, 1973. – 304 с.
19. Ковтуненко О. В. ІЧ-спектральні дослідження поліуретанових іономерів в оздобленні шкіри / О. В. Ковтуненко, Е. Є. Касьян, С. М. Остапюк // Вісник КНУТД. – 2010. – № 4. – С. 302– 307.

Надійшла 28.9.2012 р.

Рецензент: д.т.н. Параска Г.Б.