

<https://doi.org/10.31891/2307-5732-2023-317-1-82-86>

УДК 675.14 : (675.22 + 675.031.4)

ДАНИЛКОВИЧ Анатолій

Київський національний університет технологій та дизайну

<https://orcid.org/0000-0002-5707-0419>

e-mail: ag101@ukr.net

ЛІЩУК Віктор

Київський національний університет технологій та дизайну

<https://orcid.org/0000-0003-1943-8048>

e-mail: lishukviktor@gmail.com

ФОРМУВАННЯ ВЗУТТЄВОЇ ШКІРИ З СПИЛКУ ШКУР СВИНЕЙ

Розроблена технологія формування лакових шкір з високопористого напівфабрикату шкір свиней хромового дублення після його двойння та застосування ґрунтуючих композицій різного хімічного складу і поліуретанових плівкоутворювачів. Використання пігментованого водного поліуретанового латексу дозволило скоротити тривалість стадії ґрунтування і витрати ґрунтуючої композиції порівняно з попереднім акриловим вирівнювальним і пігментованим ґрунтуванням у два рази та підвищити адгезію покриття до напівфабрикату на 18–21 %. Встановлено, що застосування поліуретанового латексу і реакційноздатної поліуретанової композиції сприяє формуванню лакових шкір з підвищеним опором до мокрої тертя на 27 % та децю вищими гігієнічними властивостями. За комплексом фізико-хімічних властивостей досліджені лакові шкіри відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 «Шкіри для верху взуття. Технічні вимоги» і переважають промислові зразки та можуть бути використані для виготовлення модельного взуття.

Ключові слова: напівфабрикат хромового дублення, свинячий спил, ґрунтування, поліуретанове покриття, адгезія, лакова шкіра, фізико-механічні властивості.

DANYLKOVIYCH Anatolii, LISHCHUK Viktor

Kyiv National University of Technologies and Design

FORMATION OF SHOE LEATHER FROM SPLIT PIG HIDES

The technology of forming patent leather has been developed from highly porous semi-finished chrome-tanned pig hides, obtained after their doubling according to the method of public JSC "Chynbar" Ukraine, Kyiv. Finishing of the tanned semi-finished product TU-U 00302391-03-98 is performed using acrylic priming compositions and polyurethanes (PU) of different chemical composition. Acrylic pigmented primer is applied to the surface of the semi-finished product after its absorption properties are equalized by double application of acrylic non-pigmented primer. The priming PU composition has a chemical composition, % – wt.: pigment concentrate, 40% – 20.0; PU latex, 20% - 80.0; water - up to a density of 1.07. PU solutions of different chemical composition are used for both options for forming the coating on a leather semi-finished product. In particular, PU linear structure PPE-201 based on ether and PU reactive composition (RZK). The investigated film-forming reagents form highly elastic films of high strength.

The use of pigmented aqueous polyurethane latex made it possible to reduce the duration of the priming stage and the consumption of the priming composition compared to the previous acrylic leveling and pigmented priming by two times, and to increase the adhesion of the coating to the semi-finished product by 18–21%. It was established that the use of polyurethane latex and the reactive polyurethane composition contributes to the formation of lacquer leather with increased resistance to wet friction by 27% and somewhat higher hygienic properties. According to the complex of physical and chemical properties, the investigated patent leathers meet the requirements of DSTU 2726-94 "Leathers for shoe uppers. Technical requirements" and industrial samples prevail and can be used for the production of model shoes.

Key words: chrome tanning semi-finished product, split pig hide, priming, polyurethane coating, adhesion, patent leather, physical and mechanical properties.

Постановка проблеми у загальному вигляді

та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Сучасний розвиток технологій виробництва шкіряних матеріалів спрямований на розширення асортименту виробів з них в результаті зниження їх собівартості при використанні малоцінної сировини. В першу чергу це стосується пористої сировини шкір свиней після видалення волосяного покриву.

Вимоги до експлуатації шкіряних матеріалів суттєво відрізняються від їх цільового використання. Технології виготовлення і умови експлуатації взуттєвих виробів відрізняються підвищеними вимогами до них порівняно зі шкірами для одягу. З цією метою при використанні дефектно-пористої шкіряної сировини для верху взуття особливе значення має розроблення. Науково-обґрунтованих технологій з використанням композицій реакційно-здатних полімерів з високими фізико-хімічними властивостями. Особливо це стосується поліуретанових матеріалів. При цьому необхідно враховувати їх комплекс фізико-механічних показників, гідрофільність, морозостійкість та інших властивостей, які можуть забезпечити якісні характеристики пористих шкіряних матеріалів при застосуванні їх в технологіях виробництва.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій

При виготовленні натуральних матеріалів на завершальній стадії, особливо з пористої шкіряної сировини, для формування кінцевих властивостей матеріалу вирішальне значення має оздоблення, що включає ґрунтування і нанесення покривної плівки. З цією метою використовують широкий асортимент полімерних матеріалів різного хімічного складу. Так, у роботі [1] для модифікації поверхні шкіри автори розглядають можливість застосування для захисних покриттів композицій, що включають акрилати,

поліуретани (ПУ), казеїн та інші інгредієнти. Розглянутий широкий комплекс фізико-хімічних властивостей цих матеріалів та їх переваги перед іншими реагентами. Для формування лакового покриття на шкірі автором використано 20 % розчину лакової композиції структурно забарвлених ПУ в бутилацетаті [2] з додаванням 30-відсоткової нітроцелюлози в кількості 10 % маси полімеру. Отримані за розробленою технологією шкіри за фізико-механічними, експлуатаційними і гігієнічними показниками не поступаються покриттям, сформованим за діючою технологією. Автором роботи [3] розроблені водні композиції ПУ дисперсій з розмірами частинок 20–50 нм. Їх застосування у покривному фарбуванні дозволило отримати високоякісні глянцеві покриття. У огляді [4] розглянуто синтез органічно-неорганічних нанокомпозитів на основі полімерів та їх застосування для оздоблювання шкір, які підвищують естетичні показники матеріалу і забезпечують високі механічні властивості. Розроблено оздоблювальну композицію на основі ПУ з дисульфідними зв'язками у головному ланцюгу [5], що дає можливість самовідновлюватись покриттю за температури 60 °С протягом 12 год після утворення експлуатаційних дефектів. Аліфатичні й ароматичні водні дисперсії катіонних і аніонних композитних ПУ [6] використані для фінішного оздоблення одягового напівфабрикату з сировини шкур свиней. Встановлено, що аніонні емульсії ПУ і ПУ-поліакрилату характеризуються високою покривною здатністю і адгезією до шкіри [7]. При цьому ПУ-поліакрилатні емульсії забезпечують вищу адгезію покриття та стійкість до дії розчинників. Для фінішного формування лакових шкір авторами роботи [8] використані водні ПУ композиції і в органічних розчинниках – етил-, бутилацетаті. При цьому отримані лакові шкіри, оздоблені водними ПУ композиціями характеризуються високими фізико-хімічними властивостями.

Аналіз науково-технічної літератури з оздоблення шкіряного напівфабрикату свідчить про використання поліуретанів різного хімічного складу і реакційної здатності. При цьому процес оздоблення супроводжується підвищенням комплексу фізико-механічних і естетичних властивостей матеріалу. Разом з тим, слід відзначити практичну відсутність досліджень з формування лакового покриття на шкірах отриманих з високопористої сировини.

Формулювання цілей статті

Метою роботи є розроблення технології формування лакового покриття на високопористому напівфабрикаті хромового дублення з сировини шкур свиней при використанні поліуретанових композицій для виготовлення шкіряних взуттєвих матеріалів.

Виклад основного матеріалу

При дослідженні процесу формування лакового покриття на шкіряному напівфабрикаті, що включає ґрунтування і нанесення покривної композиції на шкіри, мають вирішальне значення в технології виготовлення якісних шкіряних матеріалів. В роботі використовується дублений напівфабрикат шкур свиней ТУ-У 00302391-03-98 площею 70–80 дм², отриманий за методикою публічного АТ «Чинбар» Україна, м. Київ [8], що відзначається наявністю наскрізних отворів від видалення щетини. За результатами технічного аналізу напівфабрикат має товщину 1,1–1,3 мм і містить 3,8 мас. % оксиду хрому III та 7,9 мас. % речовин екстрагованих органічними розчинниками. Оздоблювання напівфабрикату виконується з використанням акрилових ґрунтуючих композицій і поліуретанів різного хімічного складу, що наносяться шляхом їх розпилювання в агрегаті моделі Rotana фірми Svit Чехія при швидкості транспортеру 0.2 м/с. При акриловому ґрунтуванні напівфабрикату спочатку вирівнюються його всмоктувальні властивості подвійним нанесенням акрилового непігментованого (АН) ґрунту, що містить, мас. % [9]: акрилову емульсію МБМ-3, 20 % – 58,8; дисперсію МХ-30, 20 % – 29,4 і пенетратор – 11,8 при витраті 65±5 г/м² за одне нанесення. Після 8–10 год витримання напівфабрикату в штабелі, підсушування у конвективній сушарці до вологовмісту 14–16 % і обробляється на гідропресі. Далі на нього наноситься акриловий пігментований (АП) ґрунт, мас. %: пігментний концентрат, 40 % – 18,1; розчин казеїну, 10 % – 5,4; воскову емульсію, 20 % – 2,7; алізаринове масло – 1,8; латекс ДММА-65ГП, 20 % – 36,0; дисперсія МХ-30, 20 % – 27,0; емульсія акрилова МБМ-3, 20 % – 9,0 з густиною 1,07 г/см³. Для нанесення АП ґрунту з витратою 70±5 г/м² за один раз. Завершується ґрунтування напівфабрикату пресуванням.

При ґрунтуванні композицією поліуретанового латексу (ПУЛ) на відміну від акрилового ґрунтування не використовується непігментований ґрунт. При цьому ґрунтуюча композиція має хімічний склад, мас. %: пігментний концентрат, 40 % – 20,0; поліуретановий латекс, 20 % – 80,0; вода – до густини 1,07. Композиція ПУЛ характеризується наступними фізико-хімічними властивостями: вміст поліуретану 39 %, в'язкість 0,022–0,03 Па·с, поверхневий натяг 340–370 Н/м, розмір частинок 10 мкм, рН 3,0–3,5. Всі інші технологічні операції є аналогічними.

На стадії фінішного формування покриття на шкіряному напівфабрикаті для обох варіантів оздоблення напівфабрикату використовуються розчини ПУ різного хімічного складу. Зокрема, 25 % розчин в диметілформаміді високомолекулярного ПУ ППЕ-201 лінійної будови на основі етеру і 30 % етилацетатного розчину діетиленгліколя, адипінової кислоти і поліізоціанату ТТ-75 – поліуретанова реакційно-здатна композиція (ПУ РЗК). Досліджені плівкоформуючі реагенти утворюють високоеластичні плівки високої міцності (таблиця 1). Причому, за міцністю ПУ ППЕ-201 переважає ПУ РЗК у 2,3 рази, а за модулем еластичності навпаки – у 2,8 рази. Враховуючи різний хімічний склад і реакційну здатність досліджені ПУ використані для формування лакових покриттів на шкіряному напівфабрикаті.

Процес лакування ґрунтованого напівфабрикату виконується на поливальній машині у 1–3 стадії з витратою ПУ розчину на кожній стадії 45 ± 5 г/м² і подальшим підсушуванням нанесених шарів поліуретанових розчинів після кожної стадії. Завершується процес формування покривної плівки нітроцелюлозним закріпленням.

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості поліуретанових плівок

Показник	ПУ ППЕ-201	ПУ РЗК
Границя міцності при розтягуванні, МПа	68,0	29,0
Модуль еластичності при 100 % подовженні, МПа	6,5	18,0
Подовження при розриванні, %	530,0	165,0

Для встановлення оптимальних умов формування покриттів на шкіряному напівфабрикаті визначається вплив хімічного складу і кількості нанесеної ґрунтуючої композиції та розчину ПУ на адгезію до поверхні ґрунтованого напівфабрикату (таблиця 2). Фізико-хімічні випробування шкір з поліуретановим покриттям виконуються за методикою [10], тільки для визначення адгезії замість міткалю використовується спилкок напівфабрикату свиней та відповідний покриттю плівкоутворювач. Зразки пресуються під тиском 0,5 МПа протягом 20 хв та підсушуються за температури 60 °С протягом 0,25 і 1 год відповідно для ПУ ППЕ-201 і ПУ РЗК. Фізико-механічні випробування підготовлених зразків визначаються на розривній машині РТ-250М при швидкості деформування 80 мм · хв⁻¹.

Таблиця 2

Адгезія лакового покриття до ґрунтованого напівфабрикату

Ґрунт	Кількість нанесень гранту і його витрати, г/м ²	Адгезія, Н/м, при витратах, г/м ²					
		ПУ ППЕ-201			ПУ РЗК		
		45±5	2(45±5)	3(45±5)	45±5	2(45±5)	3(45±5)
АП	2(70±5)	1150	1100	750	880	810	720
ПУЛ		1100	1060	1000	970	930	800
АП	3(70±5)	1100	1000	700	920	840	630
ПУЛ		1190	1480	1000	1200	1400	980
АП	4(70±5)	1200	1250	1100	980	1200	700
ПУЛ		1200	1040	970	950	890	870

У всіх досліджених варіантах лакових шкір руйнування адгезійних зв'язків має в основному когезійний характер по шкіряному напівфабрикату. Це зумовлено ефективним суміщенням ПУ розчинів плівкоутворювачів з ґрунтуючою композицією та наступною взаємодією з функціональними групами ґрунту і білка. Максимальне значення адгезії досягається при ґрунтуванні ПУЛ і двошаровому нанесенні ПУ покриття. Зменшення адгезії на 17–18 % спостерігається при чотирьохкратному акриловому ґрунтуванні шкіряного напівфабрикату і тій же витраті ПУ плівкоутворювача. При збільшенні витрат ПУ ґрунту відбувається зниження адгезії, що може бути обумовлено зменшенням концентрації функціональних груп колагену в результаті надлишку АП ґрунту в структурі шкіряного напівфабрикату. Аналогічний ефект спостерігається при збільшенні витрат поліуретанового плівкоутворювача внаслідок можливого збільшення його дефектності та внутрішніх напружень покриття. Отримані результати свідчать, що оптимальне значення поліуретанового покриття до ґрунтованого шкіряного напівфабрикату досягається відповідно при трикратному і чотирикратному нанесенні пігментованого поліуретанового латексу і акрилового пігментованого ґрунту та двократній витраті плівкоутворювача.

Результати дослідження фізико-механічних і гігієнічних властивостей отриманих лакових шкір наведено в таблиці 3. Після формування покриттів на ґрунтованому акриловою дисперсією напівфабрикаті спостерігається підвищення міцності лакової шкіри, причому в більшій мірі при використанні плівкоутворюючого розчину ПУ РЗК. У випадку ґрунтування напівфабрикату ПУ латексом цей показник збільшується на 6,5–14,0 % порівняно з акриловим ґрунтуванням. При цьому максимальне значення міцності лакової шкіри досягається при використанні плівкоутворювача ПУ РЗК. Розривне подовження залежно від умов ґрунтування та складу покриття змінюється мало і практично не відрізняється від промислових зразків.

Адгезія ПУ покриття до ґрунтованого напівфабрикату ПУ латексом порівняно зі зразками ґрунтованими акриловою дисперсією підвищується до 20 %. Причому порівняно з промисловим зразком адгезія покриття до напівфабрикату є більшою на 64 % і знижується в меншій мірі до шкіряного напівфабрикату в мокрому стані. При багаторазовому згинанні найбільш стійкими до знакоперемінних деформацій виявляють шкіри ґрунтовані ПУ латексом з ПУ ППЕ-201 покриттям. Це може бути обумовлено високоеластичними властивостями ПУ плівки. Зниження цього показника при використанні ПУ РЗК може бути обумовлено формуванням покриття жорсткішої структури внаслідок утворення міжмолекулярних хімічних зв'язків. Це проявляється більшим опором поверхні лакової шкіри з ПУ РЗК покриттям до мокрої шкіри.

Високі сорбційні властивості лакових шкір зберігається у більшій мірі у випадку ґрунтування ПУЛ порівняно з акриловим ґрунтуванням, що можна пояснити вищим ступенем дифузії непігментованого вирівнюючого ґрунту в пористу структуру напівфабрикату хромового дублення при акриловому ґрунтуванні. При цьому гігроскопічність і сорбційна ємність у випадку латексного ПУ ґрунту і ПУ покриття дещо перевищують їх значення порівняно з лаковими шкірами отриманими зо промисловою технологією.

Таблиця 3

Фізико-хімічні властивості лакових шкір

Показник	Тип ґрунту і покриття					
	немає	АП+ ПУ ППЕ-201	ПУЛ+ПУ ППЕ-201	АП + ПУ РЗК	ПУЛ+ПУ РЗК	проми- слові
Границя міцності при розтягуванні, МПа	14,0	16,4	18,7	18,3	19,5	18,0
Подовження при розриванні, %	54,0	59,0	57,0	56,0	54,0	57,0
Адгезія покриття до напівфабрикату, Н/м						
сухого	–	950	1150	930	1100	670
мокрого	–	320	360	300	420	270
Стійкість покриття до:						
багаторазового згинання, тис. циклів	–	78	100	46	67	58
мокрого тертя, оберти	–	220	220	270	280	210
Гігроскопічність, %	9,1	6,1	6,6	6,3	6,8	6,5
Сорбційна ємність, мг/г	10,3	8,3	8,7	8,5	8,9	8,2

Отже, за комплексом фізико-механічних і гігієнічних властивостей отримані шкіри з поліуретановими лаковими покриттями перевищують зразки промислової технології. Особливо це стосується адгезії покриттів до шкір у сухому і мокрому стані та опору їх поверхні до мокрому тертя.

Висновки з даного дослідження Розроблена технологія формування лакових шкір з високопористого напівфабрикату шкір свиней хромового дублення після його двоїння та застосування ґрунтуючих композицій різного хімічного складу і поліуретанових плівкоутворювачів. Використання пігментованого водного 39 % поліуретанового латексу дозволило скоротити тривалість стадії ґрунтування і витрати ґрунтуючої композиції порівняно з попереднім акриловим вирівнювальним і пігментованим ґрунтуванням у два рази та підвищити адгезію покриття до напівфабрикату на 18–21 %. Встановлено, що застосування поліуретанового латексу і реакційно-здатної поліуретанової композиції сприяє формуванню лакових шкір з підвищеним опором до мокрому тертя на 27 % та дещо вищими гігієнічними властивостями. За комплексом фізико-хімічних властивостей досліджені лакові шкіри переважають промислові й можуть бути використані для виготовлення модельного взуття.

Отримані лакові шкіри за фізико-механічними властивостями відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 «Шкіри для верху взуття. Технічні вимоги». Розроблена технологія виготовлення лакових шкір з напівфабрикату хромового дублення шкір свиней може бути використана для виготовлення лакових шкір з низькоміцного напівфабрикату іншої сировини, зокрема шкір овець.

Перспективи подальших досліджень

Подальші дослідження можуть бути спрямовані на встановлення закономірностей впливу особливостей пористої структури на фізико-хімічні властивості високопористих шкіряних матеріалів.

Література

1. Winter C., Schultz M. E. R., Gutterres M. Evaluation of polymer resins and films formed by leather finishing. Latin American Applied Research. 2015. 45. P. 213–217.
2. Касьян Е. С. Лакування шкір забарвленими поліуретанами. Вісник Хмельницького національного університету. Техн. науки. 2007. № 2(1). С. 98–104.
3. Потапочкина И. И. Водные полиуретановые дисперсии для отделки натуральной кожи. Кож.-обув, пром-сть. 2009. № 1. С. 35.
4. Qianqian Fan, Jianzhong Ma, Qunna Xu Insights into functional polymer-based organic-inorganic nanocomposites as leather finishes. Journal of Leather Science and Engineering. 2019. 3. <https://link.springer.com/article/10.1186/s42825-019-0005-9>
5. Feifei Liang, Tianyou Wang, Haojun Fan, Haojun Fan, Jun Xiang & Yi Chen A leather coating with self-healing characteristics. JLSE 2020. 5. <https://link.springer.com/article/10.1186/s42825-020-0018-4>
6. Chai S., Zhang Z. Comparison of finishing application for aliphatic polyurethane dispersions and polyurethane/ polyacrylate composite emulsions. J. Amer. Leather Chem. Assoc. 2010. 105(2). P. 41–50.
7. Bacardit A., Olle L., Moreraalt J. M. el. Study of aqueous patent leather finish with a pull-up effect. J. Amer. Leather Chem. Assoc. 2009. 3(104). P. 103–112.
8. Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкір великої рогатої худоби та кіньських. Київ : АТ Чинбар,

2003. 64 с.

9. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри. Київ : Фенікс, 2009. 580 с.

10. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. Київ : Фенікс, 2006. 340 с.

References

1. Winter C., Schultz M. E. R., Gutterres M. Evaluation of polymer resins and films formed by leather finishing. *Latin American Applied Research*. 2015. 45. P. 213–217.
2. Kasian E. Ye. Lakuvannia shkir zabarvlenymy poliuretanamy. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Tekhn. nauky*. 2007. № 2(1). S. 98–104.
3. Potapochkina I. I. Vodnye poliuretanovye dispersii dlja otdelki natural'noj kozhi. *Kozh.-obuv, prom-st'*. 2009. № 1. S. 35.
4. Qianqian Fan, Jianzhong Ma, Qunna Xu Insights into functional polymer-based organic-inorganic nanocomposites as leather finishes. *Journal of Leather Science and Engineering*. 2019. 3. <https://link.springer.com/article/10.1186/s42825-019-0005-9>
5. Feifei Liang, Tianyou Wang, Haojun Fan, Haojun Fan, Jun Xiang & Yi Chen A leather coating with self-healing characteristics. *JLSE* 2020. 5. <https://link.springer.com/article/10.1186/s42825-020-0018-4>
6. Chai S., Zhang Z. Comparison of finishing application for aliphatic polyurethane dispersions and polyurethane/ polyacrylate composite emulsions. *J. Amer. Leather Chem. Assoc.* 2010. 105(2). R. 41–50.
7. Bacardit A., Olle L., Moreraalt J. M. et. Study of aqueous patent leather finish with a pull-up effect. *J. Amer. Leather Chem. Assoc.* 2009. 3(104). P. 103–112.
8. Tekhnolohichna metodyka vyrobnytstva shkir riznomanitnoho asortymentu dlia verkhu vztuttia i pidkladky vztuttia, halantereinykh vyrobiv iz shkur velykoi rohatoi khudoby ta kinskykh. Kyiv : AT Chynbar, 2003. 64 s.
9. Danylkovych A. H., Mokrrousova O. R., Okhmat O. A. Tekhnolohiia i materialy vyrobnytstva shkiry. Kyiv : Feniks, 2009. 580 s.
10. Danylkovych A. H. Praktykum z khimii i tekhnolohii shkiry ta khutra. Kyiv : Feniks, 2006. 340 s.