

- управління качеством услуг и изделиями сервиса: Междунар. сб. науч. трудов. – Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2011. – С. 42-43.
2. Гаркавенко С.С. Сегментация рынка за группами споживачів. Маркетинг: навч. посібник / С.М. Гаркавенко. – К.: Лібра, 2004. – 280 с.
 3. Беднарчук М.С. Товарознавчі аспекти формування національного ринку взуття: монографія / М.С. Бендарчук. – Л.: Вид. Львівської комерційної академії, 2009. – 476 с.
 4. Версан В. Стандарты ИСО серия 9000: закономерности развития / В. Версан // Стандарты и качество. – 2008. – № 1. – С. 37-39.
 5. Гаркавенко С.С. Споживчі переваги на українському ринку взуття / С.С. Гаркавенко // Легка промисловість. – 1997. – № 4. – С. 55-56.
 6. Раяцкас В.Л. Разработка рекомендаций по повышению конкурентоспособности изготовленной обуви предприятиями ЮФО / В.Л. Раяцкас, В.Т. Прохоров, Н.В. Осацкая, Е.В. Прохорова // Техническое регулирование – базовая составляющая управления качеством услуг и изделиями сервиса: Междунар. сб. науч. трудов. – Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2005. – С. 27-29.

УДК 675.1/2:620.2

Кібзун В.М., канд. техн. наук, доц. (ДонНУЕТ, Донецьк)

ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ПОЛІПШЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШКІР

У статті розглядаються сучасні процеси шкіряного виробництва з використанням полімерних матеріалів та формування властивостей шкір.

Ключові слова: шкіра, опорядження, дублення, синтетичні дубителі, наповнення, акрилові зв'язувачі, кремнієорганічні сполуки.

Постановка проблеми та її зв'язок із важливими науковими та практичними завданнями. Розвиток сучасної теорії та удосконалення процесів шкіряного виробництва і особливо хімічної технології цих процесів дозволяє успішно вирішувати завдання подальшого поліпшення якості шкіри, в тому числі знижувати її водонепроникність, підвищувати зносостійкість, стійкість до дії хімічних реагентів, мікроорганізмів і радіації, одержувати шкіру, більш рівномірну за щільністю на всіх топографічних ділянках, ліквідувати віддушистість [1-3].

Метою статті є аналіз полімерних матеріалів, які використовують для поліпшення якості натуральної шкіри, а також показати ефективність використання окремих наповнювачів в опорядженні шкір.

Виклад основного матеріалу дослідження. У виробництві натуральних шкір застосовують різні полімерні речовини. Вони по-різному впливають на шкіру: одні формують структуру, інші – покращують властивості шкіри. Зараз застосовують полімерні речовини, які поділяються на допоміжні, замітники та-

нідів і спеціального призначення. Допоміжні полімерні речовини розчиняють таніди і прискорюють дублення, при цьому підвищується стійкість шкіри до агресивного середовища. Їх отримують з ароматичних вуглеводів (нафталіну, антроцену) шляхом сульфування і конденсації з формальдегідом. Замінники танідів скорочують або повністю виключають застосування танідів. Їх отримують поліконденсацією фенолів з наступним сульфуванням (сульфовані фенольно-формальдегідні смоли). Синтетичні дубителі спеціального призначення, крім дублення, одночасно жирують, фарбують.

Дублячими полімерами є сечовиноформальдегідні, мелаїноформальдегідні, катіонні й аніонні діціандіаміноформальдегідні, фенолоформальдегідні і епоксидні смоли.

Покращення властивостей шкір значною мірою залежить від природи застосування полімерів. Під час введення в дерму синтетичних полімерів, які мають високу гідрофільність та підвищену реакційну здатність, між ними і колагеном виникають міцні хімічні зв'язки. Виникнення таких зв'язків призводить до утворення привитих сополімерів. Якщо в реакції беруть участь функціональні групи суміжних молекулярних ланцюгів колагену, досягається ефект дублення.

Тільки деякі видублені шкіри можливо експлуатувати без подальшого опорядкування (замша, підошовні шкіри), інші види шкір не придатні для безпосереднього застосування. Більшість шкір, перед усім хромові, утримують мало дублячих речовин і після дублення висихають, стають жорсткими, тому використання їх без опорядкування неможливе. Найчастіше для попередження склеювання волокон шкіри жирують, для поліпшення зовнішнього вигляду шкіри фарбують, шліфують, знімають лицьовий шар, наповнюють полімерами та ін. Послідовність і кількість операцій різні залежно від виду шкір.

Додублення і наповнення шкір хромового дублення проводиться для одержання більш щільних та водостійких шкір, особливо їхніх крайових ділянок.

Після наповнення шкір для низу взуття останні стають більш щільними та еластичними, шкіри менш пересихають, набувають стійкість до руйнівної дії поту, до утворення плісені під час зберігання. Наповнені шкіри мають більш високу термостійкість, у них спостерігається зменшення усадки. Наповнення шкір у практиці шкіряного виробництва поєднується з додубленням та жируванням.

Для цього використовують водні дисперсії полімерів, водорозчинні синтетичні полімери, кремнійорганічні сполуки, синтетичні дубителі (синтани), карбоксиметилцелюлозу, похідні вуглеводородів нафти, білкові наповнювачі тощо.

Незалежно від природи та стану полімерів, придатних для введення в шкіру, вони мають відповідати таким загальним вимогам:

- полімери повинні мати відносно невелику молекулярну масу, тобто невеликий розмір часток, що сприяє швидкому проникненню полімера в структуру дерми та рівномірному розподілу молекул або часток у структурі;
- розчин полімерів повинен осаджуватися солями, які є у структурі дерми або введені у процесах виробництва;

- властивості шкіри не повинні змінюватись з часом;
- має бути забезпечена можливість застосування полімерів у суміші з іншими дублячими речовинами;
- полімери повинні бути екологічно нешкідливі.

На властивості шкіри значно впливає не тільки природа синтетичного полімеру, але й способи введення його до структури дерми.

Так, введення полімерів з розчинів в органічних розчинниках викликає різке зниження паро- і особливо водонепроникності, хоча значно знижується водонепроникність, при цьому відбувається осмолення поверхні шкіри. Введення мономерів чи проміжних продуктів полімеризації з наступною полімеризацією їх на волокні поліпшує фізико-механічні властивості, знижується намокання, відбувається вирівнювання товщини, при цьому шкіра стає менш непроникливою і т. ін.

Водорозчинні полімери взаємодіють з функціональними групами колагену та дублячими речовинами. При цьому зміцнюється структура дерми. У шкіряній промисловості для наповнення шкір використовують різні водні дисперсії полімерів.

Акрилова емульсія з діаметром часток 0,15-0,23 мк добре просочує шкіру і тому використовується для наповнення та першого ґрунтового покриття, що забезпечує високу адгезію покривної плівки.

Акрилова емульсія з діаметром часток від 0,3 мк використовується для покривних плівок.

Дисперсія МХ-30 – продукт співполімеризації хлоропрену з метилметакрилатом у водному середовищі – використовується для наповнення шкір і як плівкоутворююча речовина.

Латекс ДММА-61-1ТП – продукт сумісної полімеризації дивінілу та метилметакрилату з невеликою кількістю метакрилової кислоти – застосовується для наповнення та утворення ґрунту під час покривного фарбування.

Латекс ЛВ – водна дисперсія продукту співполімеризації хлоропрену з вініловими похідними – використовується для наповнення, а також як непігментований ґрунт.

Емульсію МБМ-3, одержану на основі метакрилової кислоти та сополімеру – метилбутилакрилату, вживають як наповнювач або ґрунт під час покривного фарбування.

Модифіковані акрилові зв'язувачі СТ-1, СТ-2, МТ-1 та МТ-2 – це стабілізовані білками гідрозолі або водні дисперсії часткового омилення акрилових полімерів та співполімерів, які застосовують для наповнення хромових шкір разом з емульсійним жируванням, для фарбування шкір та ін. Використовують також сополімерні акрилові емульсії С-1 та С-2. За використання акрилової емульсії шкіри мають більш щільну поверхню, полиа та вороток стають більш повними, ніж до опоряджування. Приріст товщини залежить від концентрації полімеру і становить від 4 до 7 %, але при цьому спостерігається зменшення площі на 1,5-3 %.

Опоряджування шкір мономерами акрилової кислоти з наступною полімеризацією їх на волокні дозволяє підвищити зносостійкість на 75%.

У шкіряній промисловості використовують полімеризаційні полімери (поліізобутилен, поліізопропілен, бутилкаучук, полістирол, акрилові смоли, полівінілхлоридні), поліконденсаційні полімери (поліаміди, кремнієорганічні полімери, епоксидні смоли, фенолформальдегідні аміносмоли та ін.).

Найбільш широке застосування знаходять аміно- та кремнієорганічні смоли.

Зносостійкість шкір, оброблених поліізобутиленом марки П-118, підвищується на 80 % у порівнянні з ненаповненими шкірами, при цьому спостерігається збільшення площі шкіри та зниження водопроникливості на 20-40 %.

Опоряджування шкір бутилкаучуком знижує водопроникність їх у два рази.

За наповнення хромових шкір полівініловим спиртом підвищується їхня міцність та поліпшуються фізико-хімічні властивості, при цьому паропроникливість шкіри не знижується.

Епоксидні смоли марок ЕД-5, ЕД-6, ЕД-13 та ЕД-15, які відрізняються між собою молекулярною масою, використовують для наповнення та дублення шкір, при цьому значно підвищується їхня зносостійкість.

Для заповнення пор у шкіряній тканині використовують кремнієорганічні сполуки.

Одна з найважливіших властивостей кремнієорганічних рідин є їхня гідрофобність та здатність надавати обробленим цими матеріалами шкірам водовідштовхуючих властивостей.

У шкіряному виробництві використовують гідрофобні рідини, ГКЖ-94, ГКЖ-10 та ГКЖ-11, які різняться одна від однієї ступенем полімеризації. Перевагами наповнення та гідрофобізації шкір кремнієорганічними сполуками, в порівнянні з іншими речовинами, є їхня висока термостійкість (стійкість до високих та низьких температур), а також повна гідрофобність, при цьому не спостерігається зниження інших позитивних властивостей шкір.

Опоряджування кремнієорганічними сполуками значно знижує водопромокання шкір (від 2-3 секунд до 120 хвилин і більше) та водопроникність.

Хромові шкіри, оброблені кремнієорганічною смолою, мають водопроникність у два та більше разів нижчу, ніж необроблені. При цьому велику роль відіграє кількість жиру в її складі. Чим менше жиру, тим більша водопроникність шкір.

Паропроникність шкіри є найважливішим показником гігієнічних властивостей шкіри. Наприклад, натуральна шкіра – козлина хромового дублення – має паропроникність 6000 г/м².

Під час наповнення хромових шкір синтетичними дублячими полімерами встановлено, що різні синтани по-різному впливають на властивості шкіри, хоча завжди підвищується гідрофільність, виникають міцні хімічні зв'язки між ними та колагеном дерми, підвищується стійкість до агресивних середовищ і мікроорганізмів. Шкіри стають більш наповненими, рівномірними за товщиною і щільністю, мають меншу віддушистість (пухлинність). Так, за наповнення шкір синтанами N₂, БИС, СПС, ФБ-2 об'ємне вбирання води шкірою підвищується в 1,2-2,5 разу в порівнянні з ненаповненими шкірами, але при цьому вплив кож-

ного синтану неоднаковий: застосування СПС призводить до збільшення товщини шкіри в огузочній частині на 8,9 %, у полах – на 11,1 %, у воротку – на 8,4 %.

Синтан N₂ та БИС є найкращим вибірковим наповнюючем для пілок та воротків під час додублення їх після жирування. За використання синтану БИС збільшується вихід площі, а за використання ФБ-2 – зменшується. Підвищення вбирання шкір хромового дублення, оброблених синтанами, а також зменшення виходу площі шкір викликало заміну їх водним дисперсіями полімерів (МХ-30, СТ-1, СТ-2).

З похідних вуглеводів нафти у шкіряному виробництві використовують синтетичні жирні кислоти – для наповнення, а мила та ефіри цих кислот як емульгатори та пластифікатори.

Для наповнення шкір використовують також білкові наповнювачі, одержані з хромової стружки. Пристосування білкових наповнювачів для підошовних шкір викликає зниження вологоємкості останніх.

Для оздоблення хромових шкір використовують різні полімерні матеріали. Для шкір з лаковим покриттям застосовують переважно розчини двокомпонентних лаків в органічних розчинниках.

До першого компонента входить рицинова олія, розчинена в циклогексаноні, пластифікатор і розчин нітрату кобальту.

Другий компонент: поліізоціанат і толуїлендіізоціанат, розчинені в бутилацетаті. Застосовують також лаки із чотирьох розчинів, які змішуються перед нанесенням. Покриття має високу адгезію, стійке до багаторазового згинання.

Деякі шкіри покривають аніліновим барвником, а потім безбарвною апретурою (анілінове опорядження). Шкіри анілінового фарбування додатково пігментують для вирівнювання фарбування (напіванілінове опорядження). Відоме також опорядження «Антик» – розполіровка верхнього контрастного шару фарби для одержання двоколірного ефекту на готових виробах і «Флорантик» – несущільне фарбування, де контрастний шар наносять у вигляді яскравих світлових плям.

Окремі шкіри обробляють художнім тисненням, кешируванням (дублювання плівкою).

Покривним фарбуванням обробляють спилки з чепрачної ділянки шкіри. Спилки для верху мають емульсійне покриття, для підкладки і галантерейних – нітроемульсійне. Такі покриття мають низьку стійкість до циклічного згинання, відшаровуються (ефект «апельсинової шкірки»).

За переносного методу покриття на силіконову матрицю з негативним зображенням мережі на шкіри наносять поліуретанову композицію, а на неї накладають спилок. Після отвердіння поліуретану матрицю відокремлюють. Покриття має значну товщину, дуже низьку паропроникність.

Готові тонкі поліуретанові плівки можуть наклеювати на поверхню спилку. Отримують гарну на вигляд шкіру з лицьовою поверхнею, подібну до природної, але під час носіння взуття плівка легко відлущується в місцях згинання, а приклеєна підошва відривається.

Одним з напрямків підвищення якості оздоблювальних матеріалів для натуральних шкір є використання нерівноважної низькотемпературної плазми. За модифікації оздоблювальних матеріалів плазмою змінюється їхня тримірна мікроструктура, що призводить до покращення покриття в цілому. Крім того, плазмова обробка пігментних концентратів суттєво зменшує розмір часток пігменту, що сприяє скороченню їхніх витрат для досягнення оптимальної укривістості шкіри [3; 4].

Розглядаючи традиційні технологічні процеси виробництва виробів зі шкіри, які є чинниками негативної дії на зовнішнє середовище та здоров'я людини, можна з великою впевненістю зазначити, що практично кожна технологічна операція в тому чи іншому ступені є екологічно небезпечною.

Найбільший за значущістю шкідливий вплив на людину мають операції технологічного процесу, які пов'язані з використанням деталей верху та низу взуття, які виробляються з матеріалів, що містять у своєму складі токсичні речовини. У першу чергу, це розчинні клеї, які містять 78-80 % розчинників (ацетон, етилацетат, бензин).

Враховуючи, що більше 80 % взуття виготовляється з використанням допоміжних матеріалів, які містять таку велику кількість токсичних величин, то питання забезпечення безпечності виробництва є дуже важливим.

Новітні розробки науки, такі як наноматеріали та технології, дозволяють утворювати нові матеріали або суттєво змінювати властивості існуючих матеріалів, у тому числі і клейових композицій, варіювати їхні властивості для досягнення потрібних характеристик за рахунок використання широкого спектра модифікуючих нанодобавок. Уже існують розробки нових матеріалів для верху та низу взуття, які використовують під час виробництва дитячого та ортопедичного взуття та які мають підвищені комфортні властивості, що досягається за рахунок використання спеціальних бактерицидних покриттів на основі іонів срібла та інших хімічних елементів [5].

Висновки

Розглянуті полімерні матеріали та методи їхнього введення в технологічні процеси виробництва дозволяють отримати натуральні шкіри із заданими властивостями.

Список літератури

1. Страхів І.С. Хімія та технологія шкіри й хутра / І.С. Страхів. – М., 1970.
2. Полікарпов І.С. Товарознавство. Непродовольчі товари: одягово-взуттєві виробы: навч.-наоч. посібник / І.С. Полікарпов [та ін.]. – Л.: Магнолія 2006, 2009. – 264 с.
3. Байдакова Л.І. Товарознавство. Непродтовари: взуттєві і хутряні виробы: підручник / Л.І. Байдакова. – К.: Вища школа, 2007. – 183 с.
4. Кушнір М.К. Товарознавство взуттєвих товарів: підручник / М.К. Кушнір, Н.П. Тихонова. – К.: НМЦ Укоопосвіта, 2001. – 266 с.
5. Пугачевський Г.Ф. Товарознавство непродовольчих товарів. 4.1. Текстильно-взуттєві та галантерейні товари: практикум / Г.Ф. Пугачевський [та ін.]. – К.: КІТУ, 2003. – 324 с.