

У статті наведено результати досліджень впливу модифікації акрилових і уретанових плівкоутворювачів на фізико-механічні властивості і стійкість до дії води отриманих полімерних плівок. Показано, що їх модифікація екзополіакриламідом і структуруючим агентом створює передумови для отримання ефективних плівкоутворювачів з необхідними технологічними характеристиками.

Ключові слова: акрилові й уретанові плівкоутворювачі, модифікація, екзополіакриламід, структуруючий агент.

O. KONDRATUIK, E. KASYAN

Kiev National University of Technologies and Design

PROPERTIES OF MODIFIED POLYMER COMPOSITIONS FOR LEATHER FINISHING

The article presents the results of investigations of the influence of the modification of acrylic and urethane film forming on the physical and mechanical properties and the water resistance of the obtained polymeric films. It is shown that their modification with exopolyacrylamide and a structuring agent creates the preconditions for obtaining effective film formers with the necessary technological characteristics.

Keywords: acrylic and urethane film formers, modification, exopolyacrylamide, structuring agent.

Сучасне оздоблення шкіряного напівфабрикату передбачає створення комплексу властивостей покриття і готової шкіри, що мають задовольняти технологічним, експлуатаційним і естетичним вимогам та забезпечувати комфортність і тривале використання шкіряних виробів [1].

Покривне фарбування, що включає комплекс хімічних, фізико-хімічних та механічних впливів на шкіру, є основним процесом заключного оздоблення, здатним забезпечувати високі експлуатаційні, гігієнічні та естетичні показники покриття. Під експлуатаційними властивостями покриття мають на увазі адгезію, стійкість до механічних і атмосферних впливів (тертя і багаторазових вигинів, водо-, світло-, тепло- й морозостійкість) та тривале збереження цих показників у процесі експлуатації готових виробів. Необхідний рівень експлуатаційних характеристик покриття залежить від фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей самих покривних плівок. При розробці складу покривних композицій також необхідно враховувати покривність, еластичність і міцність покривної плівки, її волого- та водостійкість. Важливими також є гігієнічні властивості покриття, що забезпечують зручність і комфортність шкіряних виробів протягом усього терміну їх використання [2, 3].

Невід'ємною складовою покривних композицій є казеїн, присутність якого у складі покриття надає йому спорідненості до шкіри, сприяє кращому формуванню покривної плівки та поліпшенню її гігієнічних і естетичних властивостей. Однак, використання продукту білкового походження призводить до здорожчання процесу оздоблення, ускладнює зберігання покривних фарб і пігментних концентратів, що істотно скорочує термін їх придатності, погіршує умови формування покриття на шкірі та знижує якість готового покриття.

Тому, одним із шляхів підвищення якості і поліпшення експлуатаційних властивостей випущеної шкіряною промисловістю продукції є пошук і застосування для оздоблення шкіри нових ефективних матеріалів на заміну використовуваних, які б володіли комплексом властивостей, що дозволяють застосовувати їх з метою інтенсифікації процесу і поліпшення якості продукції. У цьому відношенні значний інтерес представляють матеріали і продукти, що характеризуються такими ж властивостями, що й казеїн, однак не мають притаманних йому недоліків.

Порівняльним аналізом результатів дослідження експлуатаційних властивостей покриттів на основі полімерів різної природи встановлено, що найперспективнішими композиціями є водні системи акрилових і поліуретанових плівкоутворювачів та їх сумішей при оптимальному співвідношенні компонентів [3]. Тому створення нових плівкоутворювачів, здатних покращити експлуатаційні властивості покриття, має відбуватися на основі акрилових та уретанових складових. Хімічна модифікація поліакрилатів і поліуретанів шляхом структурування, тобто введення в їх структуру певної кількості активних груп з утворенням нових зв'язків, дозволяє змінювати фізико-механічні властивості плівок, утворених з них [4].

Авторами проведено дослідження по використанню у складі покривних композицій препарату екзополіакриламиду (ЕПАА) [5], застосування якого сприяє підвищенню експлуатаційних характеристик покривних плівок [6, 7]. Для підвищення водостійкості покриття до складу покривних композицій запропоновано додавати структуруючий агент основний сульфат хрому (ОСХ), що має забезпечити істотне зменшення набухання досліджуваних полімерних матеріалів у воді.

Враховуючи очікувану ефективність застосування для оздоблення шкір покривних композицій на основі модифікованих акрилових і уретанових полімерів даної роботи є дослідження впливу

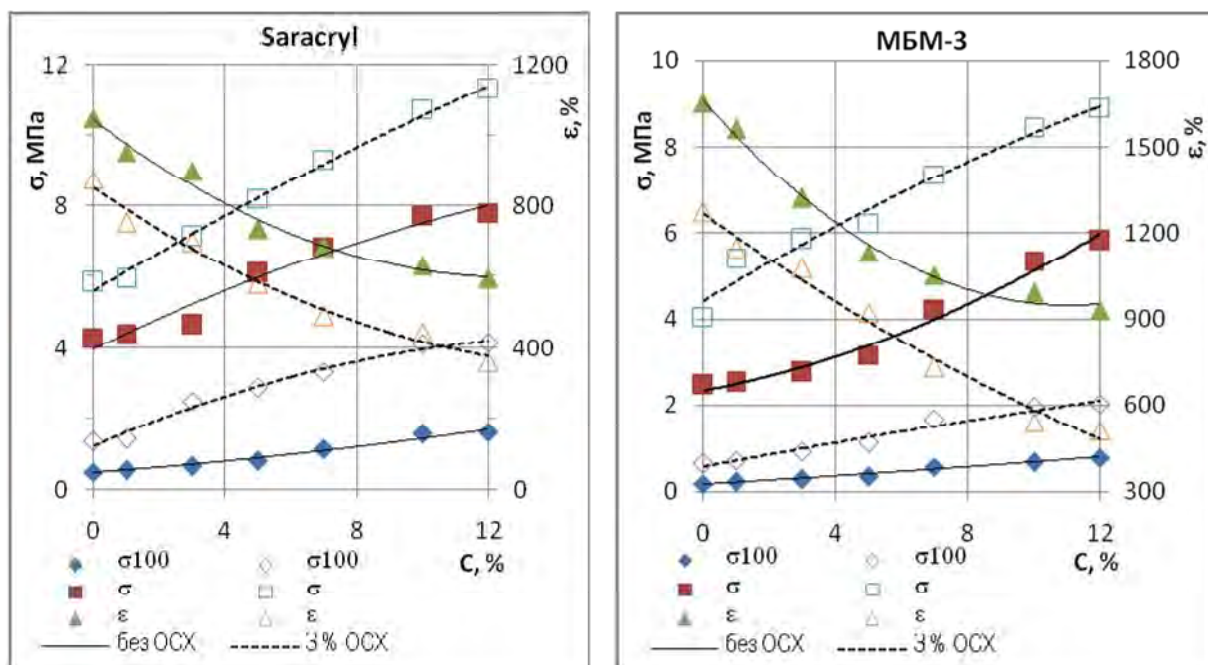
природи плівкоутворювачів, препарату екзополіакриламід та структуруючого агента ОСХ на властивості полімерних плівок, сформованих з використанням даних матеріалів та полімерних композицій на їх основі.

В дослідженнях для створення покривних композицій використано акрилові плівкоутворювачі Saracryl 588 і МБМ-3 та уретановий СЗПУ-7 АТЗ. Ці матеріали мають хороші плівкоутворювальні властивості та змішуваність з іншими компонентами покривних фарб. Модифікування плівкоутворювачів і покривних плівок проведено з використанням екзополіакриламід ЕПАА [6] та основного сульфату хрому ОСХ. Основний сульфат хрому ОСХ (ОСТ 6-18-219-82) – порошок зеленого кольору, добре розчинний у воді. Вміст оксиду хрому (III) 25,6 %, основність – 42–46 %, сухий залишок 89,49 %.

Визначався індивідуальний вплив препаратів на плівкоутворювачі та їх комплексний вплив на сумішеві композиції акрилового й уретанового полімерів. Досліджувані полімерні плівки формували на тефлоновій підкладці за стандартною методикою [8]. Фізико-механічні дослідження одержаних плівок проводили на розривній машині РМУ-5 при швидкості нижнього затискача 50 мм/хв за методикою [8]. У якості показників досліджень полімерних плівок служили умовний модуль еластичності при 100-відсотковому видовженні і температурі 20 °С (σ_{100}), межа міцності при розтягуванні (σ_p), відносне видовження при розриві (ϵ_p). Набухання досліджуваних плівок у воді протягом 3 та 24 год визначали за методикою [8].

Враховуючи зміну фізико-механічних властивостей полімерних плівок внаслідок їх модифікування препаратом ЕПАА [6] та очікувані зміни внаслідок структурювання, для подальших досліджень обрано наступні плівкоутворювачі різної хімічної природи, здатні формувати полімерні плівки з невисоким модулем еластичності, середньою міцністю та значним видовженням: поліакрилати Saracryl і МБМ-3 та поліуретан СЗПУ-7 АТЗ.

Структурування плівкоутворювачів препаратом ОСХ спричиняє помітне зміцнення акрилових і уретанових полімерних плівок, тобто зростання їх модуля еластичності, межі міцності при розтягуванні та зменшення їх видовження при розриві (рис. 1, табл. 1). Причому ефект структурування особливо підсилюється при вмісті ЕПАА понад 5 % маси полімеру. Так, в присутності 3 % ОСХ від маси полімеру модуль еластичності поліакрилових плівок зростає майже у 2,4-2,5 рази, а поліуретанових – у 2,0-2,2 рази. Також, майже наполовину зростає міцність плівок, і зменшується їх видовження при розриві. Слід зазначити, що поліуретанові плівки мають більшу тягучість при однаковому впливі препарату ОСХ, що, звісно, пояснюється особливостями структурної будови полімерного ланцюга плівкоутворювача СЗПУ-7 АТЗ.



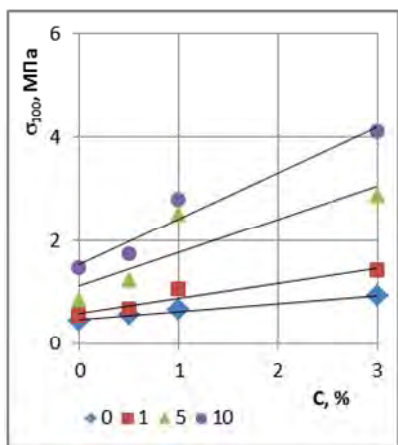
. 1.

Додаткова модифікація композиційних полімерних плівок основним сульфатом хрому в кількості 1–3 % маси полімеру свідчить про підсилення ефекту структурування та подальше зміцнення плівок, що відображається на характері кривих фізико-механічних показників. Для композиційних плівок, отриманих з акрилових і уретанових полімерів, спостерігається схожа закономірність посилення ефекту структурування препаратом ОСХ (табл. 1, рис. 2).

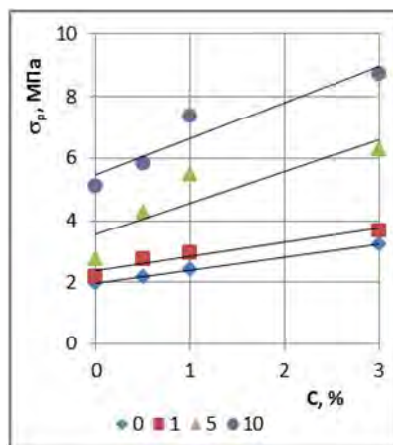
Таблиця 1

Плівко-утворювач	Показник	Вміст ОСХ, %	Вміст ЕПАА, %					
			0	1	3	5	7	10
1	2	3	4	5	6	7	8	9
СЗПУ-7 АТЗ	σ_{100} , МПа	0	0,73	0,87	1,02	1,33	1,89	2,28
	σ_p , МПа	0	1,5	1,67	1,86	3,01	3,73	4,67
	ϵ_p , %	0	1070	1010	950	940	810	770
	σ_{100} , МПа	0,5	0,78	0,89	1,07	1,23	1,67	2,46
	σ_p , МПа	0,5	1,8	1,93	2,41	3,56	4,13	4,88
	ϵ_p , %	0,5	1020	985	920	815	735	680
	σ_{100} , МПа	1	0,95	1,07	1,65	1,97	2,33	2,8
	σ_p , МПа	1	2,17	2,27	2,74	3,96	4,77	5,35
	ϵ_p , %	1	980	950	875	780	725	640
	σ_{100} , МПа	3	1,55	1,72	2,48	2,87	3,32	4,11
	σ_p , МПа	3	2,72	3,17	3,85	4,25	6,15	7,86
	ϵ_p , %	3	880	855	780	700	600	550
Saracryl 588 + СЗПУ-7 АТЗ	σ_{100} , МПа	0	0,62	0,55	0,83	1,06	1,36	1,85
	σ_p , МПа	0	2,85	3,25	3,15	4,35	5,87	6,17
	ϵ_p , %	0	1055	1000	970	815	795	720
	σ_{100} , МПа	0,5	0,74	0,83	0,91	1,27	1,63	2
	σ_p , МПа	0,5	2,93	3,15	3,35	3,94	5,7	6,67
	ϵ_p , %	0,5	1010	990	940	840	770	665
	σ_{100} , МПа	1	0,87	1,07	1,63	2,11	2,35	2,34
	σ_p , МПа	1	3,12	3,19	3,55	4,13	5,79	6,94
	ϵ_p , %	1	980	960	910	835	745	615
	σ_{100} , МПа	3	1,15	1,42	2,03	2,43	2,76	3,11
	σ_p , МПа	3	3,64	3,72	3,87	4,26	6,23	7,83
	ϵ_p , %	3	870	860	820	790	720	590

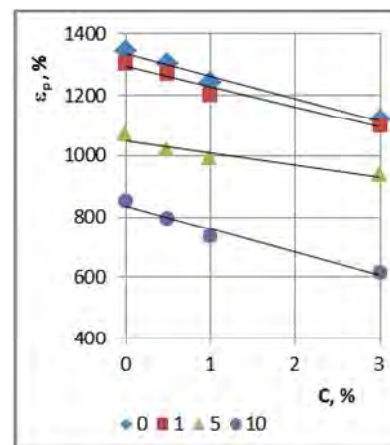
Однак, з композиційних матеріалів вдається отримати більш тягучі полімерні плівки, видовження котрих у більшості задовольняє технологічні вимоги, навіть при 10 % вмісті ЕПАА та 3 % вмісті ОСХ. Особливо це спостерігається в полімерній композиції МБМ-3–СЗПУ-7 АТЗ (рис. 2), де відносно видовження при розриві залишається досить високим (понад 600 %). Тому цю полімерну композицію можна вважати такою, що найбільш відповідає технологічним вимогам до фізико-механічних показників покривних плівок.



.2.



-7



-3

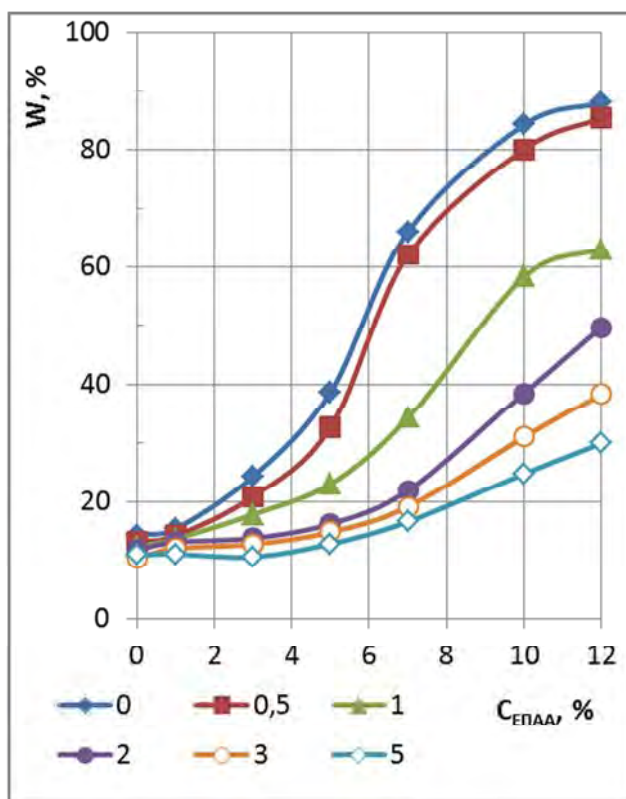
Дослідження водостійкості індивідуальних та композиційних полімерних плівок показало, що гідрофільний препарат ЕПАА сприяє їх обводненню і зі збільшенням концентрації ЕПАА набухання плівок зростає [6]. Додаткова модифікація полімерних плівок препаратом ОСХ покращує їх водостійкість. Так, набухання плівок з полімерної композиції Saracryl + 7 % ЕПАА становить 184 % через 3 год і 332 % через 24 год. При додаванні в полімерну композицію препарату ОСХ в кількості 1,5 % маси полімеру набухання плівок зменшується майже в 4 рази (42 і 79 % через 3 і 24 год відповідно), ймовірно, внаслідок утворення додаткових фізико-хімічних зв'язків між плівкоутворювачем та продуктами ОСХ і ЕПАА.

Більш детальне дослідження впливу структури на водостійкість модифікованих акрилових і уретанових полімерних плівок (табл. 2) засвідчило, що акриловий полімер МБМ-3 найбільш інтенсивно набухає при вмісті ЕПАА близько 5-7 %, далі інтенсивність обводнення дещо сповільнюється, а при вмісті ЕПАА понад 10 % показник набухання навіть дещо нижчий за попередній, ймовірно, внаслідок часткового вимивання надлишкової кількості препарату екзополіакриламід у воді з полімерних плівок.

Таблиця 2

Плівкоутворювач	Вміст ОСХ, %	Вміст ЕПАА, %						
		0	1	3	5	7	10	12
МБМ-3	0	25,1	27,3	43,5	77,0	124,0	133,5	128,7
	0,5	22,2	24,0	35,4	61,3	112,5	121,0	117,7
	1	21,0	22,4	28,7	40,5	55,0	83,0	88,0
	2	19,5	21,4	20,4	25,0	33,0	53,5	73,3
	3	17,1	19,2	19,5	21,7	27,0	44,3	56,6
	5	18,9	17,2	15,2	17,4	23,5	33,3	42,1
СЗПУ-7 АТЗ	0	6,7	8,0	13,7	19,8	31,5	44,0	67,0
	0,5	7,0	8,5	13,6	20,3	33,5	47,7	72,2
	1	6,3	8,9	13,1	17,0	25,6	39,7	52,1
	2	6,6	8,6	11,9	15,4	18,5	27,7	37,2
	3	5,9	8,3	10,4	15,2	17,9	24,5	28,7
	5	5,2	8,1	9,6	14,5	15,4	21,7	24,3

Ступінь набухання у воді поліуретану СЗПУ-7 АТЗ значно менший, ніж поліакрилату МБМ-3, що пояснюється формуванням більш компактною структури полімеру в процесі отримання покривних плівок. Показники набухання модифікованого поліуретану у 2-3 рази нижчі, ніж модифікованого поліакрилату, навіть при вмісті 10–12 % ЕПАА. Додавання поліуретану до акрилового полімеру значно знижує



.3.

зростає ледь помітно, особливо при 2,5-3,0 % ОСХ. Подальше збільшення вмісту ЕПАА в плівці сприяє її обводненню, однак з меншою інтенсивністю, ніж у попередньому випадку.

Підвищення ступеня структуривання полімерних плівок понад 3–5 % ОСХ не спричиняє істотного зниження їх водостійкості, оскільки, ймовірно, у цьому діапазоні концентрації ОСХ відбувається блокування більшості реакційноздатних груп полімеру і екзополіакриламід. Також надмірне структуривання полімеру спричиняє істотне підвищення жорсткості полімеру і не забезпечує отримання

обводнення сумішевої композиції. Показник набухання у воді композиційних плівок лише у 1,2-1,3 рази більше, ніж у модифікованого поліуретану, що також цілком ймовірно можна пояснити формуванням більш компактною структури композиційних полімерних плівок (рис. 3).

Додаткове структуривання полімерних плівок препаратом ОСХ сприяє зниженню їх набухання, причому для поліуретану цей ефект більш істотний, ніж для поліакрилату (табл. 2). Так, використання 2-3 % ОСХ створює умови для формування акрилових полімерних плівок з досить хорошою водостійкістю, а для поліуретанових – цілком достатньо 1-2 % ОСХ. Однак, слід зазначити, що на водостійкість полімерних плівок істотно впливає також присутній в композиції екзополіакриламід.

Водостійкість композиційних плівок, як і індивідуальних, також залежить від сумісного впливу вмісту екзополіакриламід та основного сульфату хрому (рис. 3). Так, при незначному вмісті ОСХ (0,5-1,0 % маси полімеру) набухання плівок зростає при зростанні вмісту ЕПАА, особливо інтенсивно при 5-7 % препарату, а далі дещо сповільнюється внаслідок ймовірного вимивання надлишкового препарату ЕПАА, не зв'язаного з ОСХ і полімером. При вмісті в полімері до 5-7 % ЕПАА і 1-3 % ОСХ спостерігається незначне набухання плівок, що

полімерних плівок із необхідними фізико-механічними показниками (рис. 2). Тому, враховуючи фізико-механічні показники і водостійкість досліджених полімерних плівок, у покриттєвих композиціях доцільно використовувати до 5–7 % ЕПАА та 2–3 % ОСХ від маси полімеру.

1. Досліджено комплексний вплив препарату екзополіакриламід та структуруючого агента основного сульфату хрому на фізико-механічні характеристики індивідуальних та композиційних полімерних плівок. Показано, що у всіх досліджуваних полімерних композиціях препарати ЕПАА і ОСХ зміцнюють модифіковані полімерні плівки, що полягає у помітному зростанні їх модуля еластичності, межі міцності при розтягуванні і зменшенні відносного видовження при розриві.

2. Розглянуто вплив препаратів ЕПАА і ОСХ на водостійкість індивідуальних та композиційних полімерних матеріалів. Показано, що ступінь набухання поліуретану СЗПУ-7 АТЗ значно менший, ніж поліакрилату МБМ-3, що пояснюється формуванням більш компактної структури полімеру в процесі отримання покриттєвих плівок.

3. Визначено, що основний сульфат хрому сприяє зниженню набухання модифікованих екзополіакриламідом полімерних плівок і забезпечує їм необхідну водостійкість. Для ефективного формування покриття на шкірі слід застосовувати сумішеві акрилові й уретанові полімерні композиції з вмістом до 5–7 % ЕПАА та 2–3 % ОСХ від маси полімеру.

1. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія / А.Г. Данилкович, І.М. Грищенко, Е.С. Касьян та ін. ; за ред. А.Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2012. – 344 с.

2. Касьян Е. С. Технологія емульсійного оздоблення шкір композиціями з підвищеними адгезійними властивостями на основі модифікованих поліакрилатів / Е. С. Касьян // Вісник КНУТД. – 2010. – № 5 (т. 3). – С. 67–72.

3. Данилкович А.Г. Акрилуретанові композиції у виробництві натуральної та синтетичної шкіри / А.Г. Данилкович, А.Г. Жигочський, Е.С. Касьян // Вісник КДУТД. – 2005. – № 1. – С. 60–66.

4. Касьян Е.С. Шляхи посилення адгезійної взаємодії між покриттям і шкірою / Е.С. Касьян // Вісник КНУТД. – 2012. – № 1. – С. 89–93.

5. Пат. 24856 Україна, МКИ: А С08F220/56. Спосіб одержання співполімеру поліакриламід (ЕПАА) / Є.М. Видющенко, С.К. Воцелко, Р.І. Гвоздзяк, В.П. Гнідець, О.О. Литвинчук, Г.С. Сарібеків, В.А. Болоховська. – Оpubl.15.10.02, Бюл. № 10.

6. Кондратюк О.В. Властивості полімерних плівок, модифікованих похідними екзополісахаридів / О.В. Кондратюк, Е.С. Касьян // Вісник ХНУ. – 2016. – № 4. – С. 89–94.

7. Кондратюк О.В. Фізико-механічні властивості модифікованих полімерних матеріалів / О.В. Кондратюк, Е.С. Касьян // Матеріали II Міжнародної науково-практичної інтернет-конф. "Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта" (м. Полтава, 22-23 березня 2016 р.). – Полтава : ПУЕТ, 2016. – С. 191–194.

8. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра / Данилкович А. Г. – К. : КДУТД, 1999. – 428 с.

References

1. Innovacijni tehnologiji proizvodstva shkirjanih i hutrovih materialiv ta virobiv : monografija / A.G. Danilkovich, I.M. Grishhenko, E.C. Kas'jan ta in. ; za red. A.G. Danilkovicha. – K. : Feniks, 2012. – 344 s.

2. Kas'jan E. С. Tehnologija emul'sijnogo ozdoblennja shkir kompozicijami z pidvishhenimi adgezijnimi vlastivostjami na osnovi modifikovanih poliakrilativ / E. С. Kas'jan // Visnik KNUTD. – 2010. – № 5 (t. 3). – S. 67–72.

3. Danilkovich A.G. Akriľuretanovi kompozicii u proizvodstvi natural'noi ta sintetichnoi shkiri / A.G. Danilkovich, A.G. Zhigoc'kij, E.C. Kas'jan // Visnik KDUTD. 2005. № 1. S. 60–66.

4. Kas'jan E.C. Shljahi posilennja adgezijnoi vzaemodii mizh pokrittjam i shkiroju / E.C. Kas'jan // Visnik KNUTD. – 2012. – № 1. – S. 89–93.

5. Pat. 24856 Ukraїna, MKI4 A S08F220/56. Sposib oderzhannja spivpolimeru poliakrilamidu (EPAA) / E.M. Vidjushhenko, S.K. Vocelko, R.I. Gvozdjak, V.P. Gnidec', O.O. Litvinchuk, G.S. Saribekov, V.A. Bolohov's'ka. – Opubl.15.10.02, Bjul. № 10.

6. Kondratjuk O.V. Vlastivosti polimernih plivok, modifikovanih pohidnimi ekzopolisaharidiv / O.V. Kondratjuk, E.C. Kas'jan // Visnik HNU. – 2016. – № 4. – S. 89–94.

7. Kondratjuk O.V. Fiziko-mehanicni vlastivosti modifikovanih polimernih materialiv / O.V. Kondratjuk, E.C. Kas'jan // Materiali II Mizhnarodnoi naukovopraktichnoi internet-konf. "Suchasne materialoznavstvo ta tovaroznavstvo: teorija, praktika, osvita" (m. Poltava, 22-23 bereznja 2016 r.). – Poltava : PUET, 2016. – S. 191–194.

8. Danilkovich A.G. Praktikum z himii i tehnologiji shkiri ta hutra / Danilkovich A. G. – K. : KDUTD, 1999. – 428 s.

Рецензія/Peer review : 10.09.2017 р.

Надрукована/Printed : 28.10.2017 р.

Рецензент: стаття прорецензована редакційною колегією