

УДК 675.026

ОХМАТ О.А., МОКРОУСОВА О.Р.

Київський національний університет технологія та дизайну

ВПЛИВ СКЛАДУ ПОКРИВНОЇ КОМПОЗИЦІЇ НА ЯКІСТЬ ОЗДОБЛЕННЯ ШКІРИ, НАПОВНЕНОЇ ПРИРОДНИМИ МІНЕРАЛАМИ

***Мета.** Виявлення впливу складу покривної композиції на формування покриття на шкірі, наповненій природними мінералами.*

***Методика.** Використано фізико-механічні методи визначення якості покриття на натуральних шкірах.*

***Результати.** Вивчено формування покриття на поверхні шкіри, наповненої природними мінералами. Досліджено вплив складових та їх витрат на комплекс властивостей покриття. Визначено вплив синтетичних барвників та білкових окиснених сполук на якість покриття.*

***Наукова новизна.** Досліджено процес формування покриття на шкірі, наповненій природними мінералами.*

***Практична значимість.** Спрощення процесу приготування покривних складів та схеми формування покриття на шкірі.*

***Ключові слова:** оздоблення, окиснені білкові сполуки, барвники, природні мінерали, якість покриття.*

Вступ. Розробка конкурентоспроможного асортименту натуральних шкір багато в чому залежить від особливостей оздоблювальних процесів та операцій. Одним із шляхів підвищення якості та поліпшення експлуатаційних властивостей випущеної шкіряною промисловістю продукції є пошук і застосування для оздоблення шкіри поліфункціональних матеріалів.

На сьогодні, для оздоблення шкіри використовують покривні композиції на основі акрилових плівкоутворювачів. Покривні композиції наносять на поверхню шкіри у вигляді тонких шарів, склад яких обумовлюється характером оздоблювальної поверхні та властивостями застосовуваних при цьому матеріалів. Покриття на натуральній шкірі повинно задовольняти комплексу вимог, до яких відносять: високу адгезію, водостійкість, світлостійкість, термостійкість, морозостійкість, стійкість до дії органічних розчинників, стійкість до тертя та багаторазового вигину. Увагу також приділяють зовнішньому вигляду та гігієнічним властивостям шкіри, які, на жаль, в результаті покривного фарбування зменшуються. Використання в оздоблювальних композиціях акрилових плівкоутворювачів дозволяє отримати еластичне покриття, підвищити його гідрофобність, зменшити витрати органічних розчинників при приготуванні покривних фарб, покращити паропроникність шкіри [1].

Постановка завдання. Одним з напрямків виготовлення високоякісних шкір на сьогодні являється використання мінеральних сполук на основі вітчизняних природних мінералів [2]. Шкіра, вироблена з використанням природних мінералів, відрізняється високою еластичністю та міцністю, високими гігієнічними властивостями та підвищеною водостійкістю. Вищесказане має вплинути на добір матеріалів, використовуваних для

оздоблення цієї шкіри. Мета роботи полягає у виявленні впливу складу покривної композиції на формування покриття на шкірі, наповненій природними мінералами.

Результати дослідження.

Об'єктом дослідження являється технологія оздоблення натуральних шкір з використанням окиснених білкових сполук та азобарвників. В роботі використано акрилові покривні композиції на основі аніонних азобарвників фірми «Барва» марок: «Кислотний фіолетовий С», молекулярна маса 688 г/моль; «Аніонний червоний», молекулярна маса 992 г/моль; «Аніонний чорний», молекулярна маса 861 г/моль; «Аніонний жовтий», молекулярна маса 711 г/моль. Синтетичні водорозчинні барвники використовуємо на заміну пігментів – нерозчинних сполук, використовуваних для надання покривним плівкам необхідного кольору. Заміна обумовлюється прагненням отримати широку кольорову гаму при оздобленні шкір та підвищити адгезію покривної плівки до шкіри за рахунок активних груп водорозчинного барвника.

Застосовувана для оздоблення покривна композиція містить продукти окиснення білкових сполук, аніонні синтетичні барвники, гексаметилентетрамін, основний сульфат хрому, акриловий плівкоутворювач («Acriderm А-943»). Використання продуктів окиснення білків пероксидом водню має забезпечити поліпшене забарвлення покривної плівки. Такий ефект спостерігається завдяки введенню в структуру білка додаткових гідроксильних груп, що здатні взаємодіяти зі складовими частинами барвника, не змінюючи при цьому їх здатності надавати матеріалам відповідного кольору. Окрім вищенаведеного, мета додавання окиснених білкових сполук – зв'язування азобарвників, для усунення їх міграції на поверхню плівки під час оздоблення та попередження «бронзистості» покриття. Суміш водорозчинних синтетичних барвників та гексаметилентетраміну сприятиме ініціюванню і проведенню реакції необоротного закріплення покривної композиції на волокнах дерми. Основний сульфат хрому застосовуємо в якості комплексоутворювача. Одночасне введення в покривну композицію гексаметилентетраміну та основного сульфату хрому дозволяє спростити схему формування багат шарового покриття на шкірі за рахунок виключення із технології оздоблення нанесення закріплюючих шарів.

Для оздоблювальної композиції в роботі використано пігментні концентрати. Для їх отримання затираємо сухий аніонний барвник необхідного кольору (або їх суміш) та білий пігментний концентрат. Після приготування пігментних концентратів визначено основний показник пігментних концентратів та паст – покривність, г/м²: фіолетовий – 80, червоний – 110, чорний – 60, жовтий – 180.

Отримані на основі дослідних матеріалів вільні та забарвлені плівки мають однорідне забарвлення по всій площі, міграції барвника на поверхню плівки при цьому не спостерігається. Визначення їх фізико-механічних властивостей не виявило суттєвих розбіжностей. Вільна плівка з використаного компактного акрилового плівкоутворювача має межу міцності рівну 3,2 МПа, а відносно видовження при розриві – 900%. Для плівок, отриманих з готових покривних складів, межа міцності коливається у межах 4,6-5,2 МПа, відносно видовження становить 640-652 %.

При оздобленні шкіри, наповненої мінеральними сполуками, покриття наноситься щітковим способом; покриття включає в себе 4 шари з проміжним пресуванням (табл. 1).

Таблиця 1

Методика оздоблення дослідних шкір

Процес	Параметри обробки	Витрата хімічних матеріалів
Нанесення адгезійного ґрунту	1 прохід, 50-60г/м ²	Склад ґрунту, мас. частки: Водний компактний акриловий полімер, 40% – 40 Окислений білок – відповідно до плану Барвник /або суміш барвників – 0,4 Вода до густини 1,03-1,035 г/см ³
Пресування	80-100°C, 10МПа	Гідромерійний прес
Нанесення покривної фарби	2 проходи, 50-60г/м ²	Склад фарби, мас. частки: Білий концентрат, 60% – 3,5 Барвник / або суміш барвників – відповідно до плану Окиснений білок – відповідно до плану Водний компактний акриловий полімер, 40% – 40 Вода до густини 1,3-1,35 г/см ³
Пресування	80-100°C, 10МПа	Гідромерійний прес
Верхній шар	1 прохід, 50-60г/м ²	Склад, мас. частки: Окиснений білок – відповідно до плану Водний компактний акриловий полімер, 40% – 40 Розчин гексаметилентетраміну, 10% – 2 Основний сульфат хрому – 5 Вода до густини 1,045-1,050 г/см ³

Для проведення дослідження створено 11 груп (табл. 2), для яких варіюємо вид та витрати окиснених білкових сполук і барвників. Комплекс досліджень умовно розділений на 2 етапи. На першому етапі визначаємо можливість застосування білкових сполук різного ступеня окиснення в комбінації з індивідуальними барвниками (варіант 1-6); на другому етапі – використовуємо суміш дослідних барвників з білком, який дав найкращі результати на першому етапі (варіанти 7-11).

Треба відмітити, що після проведення пошукових досліджень, відмовилися від індивідуального використання жовтого барвника, який дав плівки не стійкі до дії води та органічних розчинників.

Таблиця 2

Умови проведення експерименту

Шар покриття	Колір барвника	Витрати за дослідом, мас.частки										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Адгезійний		Використовується відповідна по кольору композиція барвників у кількості 0,4 мас.частки										
Середній	фіолетовий	0,4			0,4			0,12	0,36	0,06	0,15	0,15
	червоний		0,4			0,4		0,36	0,12	0,15	0,15	0,06
	чорний			0,4			0,4	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	жовтий							0,12	0,12	0,15	0,6	0,15
Окиснений білок		20 мас.часток; ступінь окиснення 20%			20 мас.часток; ступінь окиснення 40%			20 мас.часток; ступінь окиснення 20%				

Візуальний та органолептичний огляд отриманих зразків показує, що шкіри набули гарного зовнішнього вигляду. Результати комплексу фізико-механічних випробувань якості покриття представлені в таблиці 3.

Таблиця 3

Властивості покриття дослідних шкір

Дослід	Адгезія покриття, Н/м, до шкіри:		Стійкість покриття до:		
	сухої	мокрої	багаторазового вигину, вигини	сухого тертя, оберти	мокрого тертя, оберти
1	390	78	> 50000	950	90
2	350	76		900	70
3	450	93		1250	140
4	310	71		900	60
5	285	69		750	50
6	400	73		1000	70
7	440	70		1000	95
8	400	68		950	60
9	405	52		1000	70
10	290	17		350	30
11	325	50		700	50
ДСТУ 2726-94	100	50	15000	300	–

Прогнозованим є досить високий рівень адгезії до сухої шкіри, що, на нашу думку, пов'язано з кількома факторами:

1) введенням в систему білкової складової. Складова привносить з собою велику кількість реакційно здатних гідроксильних груп, які можуть зв'язуватися з позитивно зарядженими групами барвників; але надмірна кількість гідроксильних груп введена в систему з високоокисненим білком (варіанти 4-6) призводить до деякого зниження показника адгезії, що, вочевидь, пов'язано з перенасиченістю системи гідроксильними групами. Результатом такого перенасичення є те, що групи –NH– синтетичних

водорозчинних барвників під дією гідроксильних груп білка набувають частково позитивного заряду, що й зумовлює взаємодію молекул барвника між собою, при цьому можуть утворюватися великі агломерати, які втрачають здатність до активної взаємодії в системі;

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

3) застосуванням для оздоблення шкіри, наповненої мінеральними високодисперсними сполуками, в якості яких використано модифіковану натрієвими солями бентонітову глину, основою якої є монтморилоніт. Використана нами покривна фарба містить велику кількість активних груп, які за своєю природою мають аніонний характер, а отже можливе утворення зв'язків між ними та структурними елементами наповненої дерми.

Доведено [3], що обробка шкіряного напівфабрикату дисперсіями монтморилоніту після органічного додублювання сприяє упорядкуванню пористої структури на рівні первинних волокон та фібрил. Авторами згаданого дослідження встановлено, що обробка напівфабрикату дисперсією мінералу сприяє зростанню товщини фібрил та первинних волокон під впливом мінерального наповнювача. Взаємодія наповнювача з напівфабрикатом призводить до упорядкування структури на рівні фібрил. Зростання розмірів пор для наповненого напівфабрикату свідчить також про практично повну відсутність склеювання структурних елементів. При оздоблюванні такого напівфабрикату, вірогідно, вступає в силу механічне заклинювання покривної фарби в порах і пустотах (механічна теорія адгезії) з наступним зв'язуванням її з активними групами. А, отже, все згадане сприяє кращій фіксації плівки на поверхні шкіри, і як наслідок – високій стійкості отриманого покриття до механічних впливів.

Висока стійкість до сухого тертя отриманого покриття обумовлюється застосуванням у верхньому шарі основного сульфату хрому, що сприяє зв'язуванню компонентів між собою та верхнього шару в цілому з середнім шаром покриття. Введення основного сульфату хрому призводить до його взаємодії з реагентами композиції, що містять карбоксильні та гідроксильні групи. Наявність у верхньому шарі гексаметилентетраміну сприяє остаточному зшиванню структури плівки при її пресуванні [1].

На дослідних шкірах не спостерігається ні міграції барвника на поверхню плівки ні «бронзистості» отриманого покриття. Скоріше за все, це пов'язано з використанням окисненого білка, спиртові групи якого, зв'язуються з аміногрупами барвника.

Дослідні зразки мають відносну повітропроникність на рівні 369-375 см³/(см² год) при високій відносній паропроникності (128-140 %). Шкіра, а особливо та, що використовується для верху взуття, повинна мати гарні гігієнічні властивості – 70% всієї вологи, яку випаровує стопа людини, транспортується через верх взуття. Для цього транспортування особливо важливу роль відіграє саме паропроникність шкіри. Достатньо високі показники паропроникності пов'язані, вочевидь, з використанням у покривній фарбі водорозчинних окиснених білкових сполук та водорозчинних аніонних барвників.

Висновки. Вивчено формування покриття на поверхні шкіри, наповненої природними мінералами. Показники якості покриття, створеного на шкірі, наповненій природними мінеральними сполуками, відповідають вимогам Державного стандарту на відповідний вид продукції.

Досліджено вплив складових та їх витрат на комплекс властивостей покриття. Доведена можливість заміни пігментів, використовуваних при покривному фарбуванні, водорозчинними синтетичними барвниками в комбінації з окисненими білковими сполуками. Експериментальним шляхом доведено, що для покращення якості оздоблення у складі багатошарового покриття в комбінації з водорозчинними синтетичними барвниками доцільно використовувати білкові сполуки зі ступенем окиснення 20%.

Проведені комплексні дослідження по визначенню якості оздоблених шкір. Найкращих результатів досягнуто у дослідному варіанті 3. Оптимальний варіант передбачає застосування аніонних синтетичних барвників з довгим ланцюгом спряжених зв'язків, та, відповідно, сильною поляризацією в молекулі барвника. Запропонована технологія оздоблення призводить до покращення адгезії, підвищення стійкості до механічних впливів, поліпшенню гігієнічних властивостей шкір.

Список використаних джерел

1. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра / [Горбачов А. А., Кернер С. М., Андреєва О. А., Орлова О. Д.]. – К. : КНУТД, 2007. – 190 с.
2. Мокроусова О. Р. Композиційні матеріали на основі високодисперсних мінералів для наповнювання шкіряного напівфабрикату / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович, О. А. Охмат // Вісник КНУТД. – 2007. – № 4. – С. 70–74.
3. Мокроусова О. Р. Структурні зміни дерми в процесі формування шкіри з використанням високодисперсних мінеральних наповнювачів / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2009. – № 2. – С. 71–78.

References

1. Gorbachov, A.A., Kerner, S.M., Andrejeva, O.A., Orlova, O.D. (2007). *Osnovy stvorennja suchasnyh tehnologij vyrobnyctva shkiry ta hutra [Principles of creation of modern production technologies Leather and Fur]*. Kyiv: KNUTD [in Ukrainian].
2. Mokrousova, O.R., Danylkovych, A.G., Okhmat, O.A. (2007). *Kompozycijni materialy na osnovi vysokodispersnyh mineraliv dlja napovnjuvannja shkirjanogo napivfabrykatu [Composite materials, which based on high-dispersed state minerals, for filling leather semi-finished item]*, Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design, 4, 70–74 [in Ukrainian].
3. Mokrousova, O.R., Danylkovych, A.G. (2009). *Strukturni zminy dermy v procesi formuvannja shkiry z vykorystannjam vysokodispersnyh mineral'nyh napovnjuvachiv [Derma structural changes in the processes of leather formation with using of mineral fillers]*, Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design, 2, 71–78 [in Ukrainian].

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОКРЫВНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА КАЧЕСТВО ОТДЕЛКИ КОЖИ, НАПОЛНЕННОЙ ПРИРОДНЫМИ МИНЕРАЛАМИ

ОХМАТ Е.А., МОКРОУСОВА Е.Р.

Киевский национальный университет технологии и дизайна

Цель. Выявление влияния состава покрывной композиции, на формирование покрытия на коже, наполненной природными минералами.

Методика. Используются физико-механические методы определения качества покрытия на натуральных кожах.

Результаты. Изучено формирование покрытия на поверхности кожи, наполненной природными минералами. Исследовано влияние вида компонентов и их расхода на комплекс свойств покрытия. Определено влияние синтетических красителей и окисленного белка на качество покрытия.

Научная новизна. Исследован процесс формирования покрытия на коже, наполненной природными минералами.

Практическая значимость. Упрощение процесса приготовления покровных складов и схемы формирования покрытия на коже.

Ключевые слова: отделка, окисленный белок, красители, природные минералы, качество покрытия.

EFFECT OF COATINGS ON QUALITY FINISHING LEATHER, FILLED WITH NATURAL MINERALS

OKHMAT E., MOKROUSOVA E.

Kiev National University of Technology and Design

Purpose. To study the effect of composition of the coating composition for forming a coating on the leather filled natural minerals.

Methodology. The use of physical and mechanical methods for determining the quality of the coating on natural leathers.

Findings. To study of possibility forming of coats on the leather filled natural minerals. Influence of components and their flow on complex coating. We studied the influence of synthetic dyes and protein oxidation on the coating quality.

Originality. The process of forming a coating on the leather filled with natural minerals.

Practical value. Simplifying the process of preparation covering stores and schemes for forming a coating on the leather.

Keywords: finish, protein oxidation, dyes, natural minerals, the quality of the coating.