

УДК 675.023

ДАНИЛКОВИЧ А. Г.^{1*}, САНГІНОВА О. В.²

¹ Київський національний університет технологій та дизайну

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»

ВПЛИВ ОЗДОБЛЮВАННЯ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

В роботі досліджено комплекс фізико-механічних властивостей полімерних плівок на основі поліакрилових і поліуретанових полімерів та експлуатаційні властивості оздоблених ними шкір. Шкіри з поліуретановим покриттям перевершують поліакрилові за комплексом фізико-механічних показників, зокрема за адгезійною міцністю в 3,4–4,4 рази. Композиція на основі акрилуретанових полімерів є перспективною для формування оздоблених шкір з високими експлуатаційними властивостями і якісною поверхнею. Водні поліакрилуретанові дисперсії забезпечують екологічно безпечні умови отримання оздоблювальних композицій та формування екопокриттів на їх основі у технології виготовлення шкіряних матеріалів. Досліджені полімерні плівкоутворювачі можуть бути використані при формуванні оздоблювальних екопокриттів різного виду на шкіряному напівфабрикаті широкого асортименту.

Ключові слова: шкіряний напівфабрикат, поліакрилати, поліуретани, покриття, властивості, екологічно безпечні умови, шкіра.

DOI: 10.20535/2617-9741.2.2023.283526

*Corresponding author: ag101@ukr.net

Received 09 March 2023; Accepted 08 June 2023

Постановка проблеми. Розширення асортименту натуральних матеріалів і підвищення їх якості є однією із основних проблем шкіряного виробництва [1]. При цьому в багатоступеневій технології виробництва шкіри суттєва роль належить фінішним технологічним процесам і операціям, а саме формуванню екологічно безпечних покриттів, у тому числі з біозахисними властивостями [2]. У цьому відношенні суттєве значення має склад композицій, їх виготовлення та формування покриттів на шкіряному напівфабрикаті в технології виготовлення шкіряних матеріалів. При цьому для виготовлення якісних шкір необхідно враховувати особливості структури поверхні шкіряного напівфабрикату, що вимагає проведення попередніх фізико-хімічних процесів його підготовки. Враховуючи дефектність сировини технологією передбачено шліфування напівфабрикату та його ґрунтування з використанням композицій на основі дисперсій полімерів. Завдяки цьому забезпечується скріплення лицьового шару з розташованим нижче сітчастим шаром дерми, що запобігає появі таких дефектів шкір як пухкість та пухлинуватість. При цьому створюються умови для поширеного формування оздоблювального покриття на шкіряному напівфабрикаті. При цьому необхідно враховувати заощадження використаних плівкоутворювальних композицій при мінімізації шліфувального ефекту. З цією метою використовуються хімічні матеріали і реагенти різного хімічного складу, які вимагають відповідних умов їх ефективного застосування.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій. В технології формування захисного покриття на шкіряному напівфабрикаті використовується широкий асортимент полімерних композицій, зокрема на основі поліакрилатів і поліуретану з модифікацією казеїном [3]. При цьому акцентується увага на особливостях їх використання. Відзначається, що при використанні поліакрилатів досягається світлостійкість, водостійкість і формувальна здатність покриття при дії тепла та тиску. В свою чергу поліуретани забезпечують стійкість до тертя, опір до низьких температур та підвищену хімічну активність. В огляді [4] розглянуто синтез органічних і неорганічних нанокompatитів на основі полімерів різного хімічного складу та їх використання у технології оздоблення шкіряних матеріалів. Відомо комплексне використання композиції на основі дисперсії поліуретану, казеїну модифікованого капролактамом для оздоблення шкіри [5]. При цьому досягається зменшення пористості матеріалу, повітропроникності та гідрофільності. Водночас підвищується розривне подовження і стійкість до вологого тертя. Використання поліуретанових полімерів у водному і органічному середовищах для формування покриттів на шкіряному напівфабрикаті розглянуто також у роботі [6]. Разом з тим розглядаються вимоги до композиційних матеріалів для формування захисного покриття на шкірах, в

тому числі ґрунтування та фінішного закріплення. Авторами описані умови формування покриття на шкіряному напівфабрикаті з натуральною і шліфованою лицьовою поверхнею.

Дослідженню впливу екзополіакриламід (ЕПАА) на фізико-механічні властивості поліакрилових і поліуретанових плівок присвячена робота [7]. Встановлено підвищення міцності плівок і модуля еластичності при зниженні розривного подовження. Слід зауважити, що підвищена гідрофільність ЕПАА викликає деяке зниження водостійкості захисного покриття. Для усунення цього недоліку авторами застосовано акрилуретанові композиції з 2–3 % основного сульфату хрому маси полімеру [8]. У роботі [9] при оздобленні шкір для верху взуття використані модифіковані акрилуретанові композиції. Встановлено, що сформовані шкіри відзначаються високою адгезією захисного покриття до мокрої шкіри, опором до багаторазового вигинання і мокрого тертя відповідно, вищими показниками термостійкості та паропроникності відповідно на 25–27 °С і 12–20 %.

Наноккомпозит поліакрилат/нано-SiO₂ використано [10] для формування покриття на шкіряному напівфабрикаті. Покривну композицію готували емульсійною полімеризацією без емульгаторів. Встановлено збільшення розміру частинок поліакрилат / нано-SiO₂ на 59 % з відповідним зменшенням ζ потенціалу та підвищенням температури склування композиції на 5,4 °С. Водночас, паропроникність шкіри підвищувалась на 7,8 % при зниженні сорбції води на 17,9 %. Формування захисного покриття здатного самовідновлюватись за температури 60°С після пошкодження описано в роботі [11]. Для цього використовується гідрофільний поліуретан з дисульфідними зв'язками в основному ланцюгу.

Метою роботи є дослідження впливу оздоблювального покриття на комплекс експлуатаційних властивостей при отриманні якісного шкіряного матеріалу.

Виклад основного матеріалу. Формування поліакрилатних, поліуретанових і поліакрилуретанових захисних покриттів виконано на лицьовій поверхні напівфабрикату великої рогатої худоби, отриманому з сировини яловиці середньої на приватному підприємстві АТ «Чинбар». Оздоблювання лицьової поверхні досліджених шкір проводилось за технологією цього підприємства. Для цього використаний шкіряний напівфабрикат товщиною 1,8 мм мав наступні характеристики, визначені за методиками [12]: гідротермічну стійкість – 106 °С, вологість 14,3 %, вміст оксиду хрому (III) – 3,8 мас. %, речовин екстрагованих органічними розчинниками без полімерних сполук – 15,9 мас. %.

Акрилові плівки отримані з дисперсії метилбутилакрилату (МБА) з вмістом сухого залишку 38,9 % і рН 6,6 та модифікованої дисперсії акрилкарбоксиетаноламіном (АКЕА) природних нафтових кислот газово-газольової фракції з вмістом 28,3 % поліциклічних кислот і середньою молекулярною масою 280 (МБА-М). Температури склування отриманих плівок, визначені за методикою [13], відповідали –8,0 °С і –23,5 °С. Мікропористі поліуретанові плівки отримані методом конденсаційного структуроутворення в присутності парів води на основі 4,4-дифенілметандіізоціанату, поліетиленгліколю і поліестеру (ПУ-МП) у диметилформаміді. Поліакрилуретанові плівки отримані із водної дисперсії поліуретану і акрилату Lepton SPC компанії BASF (Німеччина) із сухим залишком 38 % і рН 8 (ПАУ-Д). Оздоблювальні композиції наносились на лицьову поверхню шкіряного напівфабрикату методами поливу і розпилювання (для нашліфованої поверхні) [14].

В процесі формування покриттів на поверхні шкіряного напівфабрикату досліджено фізико-механічні властивості отриманих плівок товщиною 150–200 мкм за методиками [12] (таблиця 1). Отримані дані свідчать про те, що поліакрилуретанові плівки характеризуються суттєво вищим значенням σ_p при мінімальному значенні цього показника для плівок МБА-М. При цьому найвищий модуль еластичності належить плівкам ПУ-МП при найнижчій їх деформаційній здатності та найнижчий σ_{100} – модифікованим АКЕА акриловим плівкам за максимальної їх деформаційної здатності. Модифікація поліакрилових плівок АКЕА дає змогу підвищити їх деформаційну здатність і, відповідно, морозостійкість.

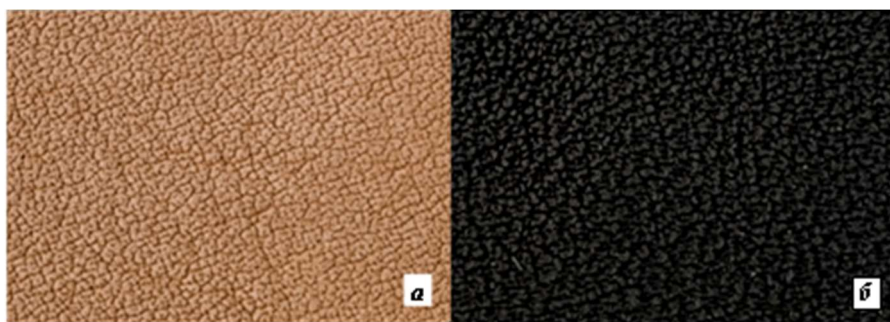
Таблиця 1 – Фізико-механічні властивості поліакрилових і поліуретанових плівок

Показник	Дисперсія			
	МБА	МБА-М	ПУ-МП	ПАУ-Д
Модуль еластичності σ_{100} , МПа	0,9	0,5	1,6	2,1
Границя міцності при розриванні σ_p , МПа	2,8	3,3	11,8	22,0
Подовження при розриванні ϵ_p , %	1280	1540	390	820

хімічного складу композиції та умов формування покриття. Присутність у волокнистій структурі напівфабрикату вологи в більшій мірі сприяє формуванню пористого покриття при використанні розчину поліуретанової композиції.

Отже за комплексом фізико-механічних і гігієнічних характеристик шкіри оздоблені композиціями з використанням поліуретанів та поліакрилуретанів перевершують шкіри оздоблені модифікованими поліакрилатами. При цьому, зважаючи на умови експлуатації взуття, технологія оздоблення шкір акрил уретановою композицією є більш ефективною.

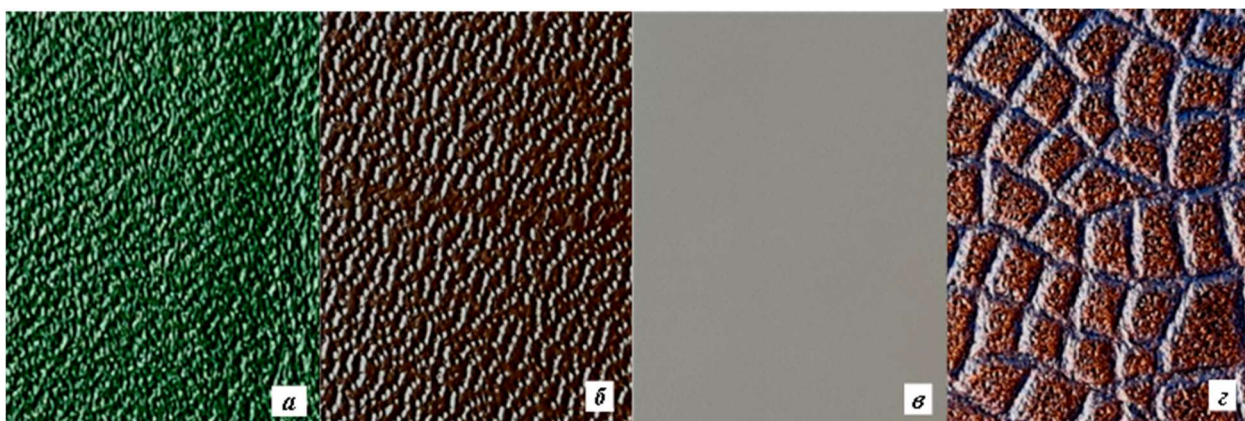
Дослідження якості поверхні оздоблених шкір покривними композиціями на основі МБА-М, ПУ-МП і ПАУ-Д наведені на рис. 2 і 3. Фотозображення поверхні шкіряного напівфабрикату проведені з використанням камери смартфона Samsung Galaxy S-20 при збільшенні 3,3 ×. Як видно з рис. 2, лицьова поверхня дослідженого напівфабрикату характеризується збереженням мереживки сосочкового шару дерми. При цьому структура поверхні напівфабрикату зберігається після його фарбування.



Примітка. Шкіряний напівфабрикат: *a* – синтан-танідного наповнювання-додублювання, *б* – фарбований

Рис. 2 – Фотографічне зображення лицьової поверхні оздобленого шкіряного матеріалу

В технології оздоблення шкіряного напівфабрикату враховується дефектність його лицьової поверхні. Залежно від структури і дефектності лицьової поверхні шкіряний напівфабрикат обробляється шліфуванням на різну глибину з використанням широкопрохідних машин. При цьому для формування якісних шкіряних матеріалів змінюється відповідно витрата просочувального ґрунту на основі модифікованого поліакрилату МБА-М. Шкіри найвищої якості (рис. 3а) характеризуються тонким захисним шаром безбарвної поліакрилуретанової композиції, що наноситься на фарбовану лицьову поверхню напівфабрикату, виготовленого з сировини першого сорту. Тримана при цьому шкіра має найвищі сорбційно-дифузійні властивості.



Примітка. Шкіра з лицьовою поверхнею: *a* – натуральною, *б* – підшліфованою, *в* – гладкою, *г* – тисненою

Рис. 3 – Фотографічне зображення поверхні шкіри після оздоблення

На рис. 3б показана поверхня зразка шкіри, виготовленого із напівфабрикату після легкого шліфування при витраті композиції 130 мл/м², в центрі якого ледь помітний дефект – роговина. Шкіри з гладкою поверхнею (рис. 3в) отримуються при глибокому шліфуванні напівфабрикату і збільшеній витраті поліакрилуретанової композиції (180 мл/м²). У цьому випадку отримується також тиснена шкіра (рис. 3г) з поліакрилуретановим покриттям, яка характеризується глибшим рельєфом поверхні. Шкіри з якісною поверхнею отримані при підвищеній витраті полімерної композиції (210 мл/м²) для оздоблювання напівфабрикату, отриманого з сировини вищої дефектності.

Таким чином, за комплексом фізико-хімічних властивостей шкіри, оздоблені поліакрилуретановою композицією, характеризуються підвищеними експлуатаційними властивостями і якістю поверхні порівняно зі шкірами в технології оздоблення яких використовуються поліакрилові композиції. Враховуючи використання водних оздоблювальних систем ця технологія є екологічно безпечною як при виготовленні дисперсій, так і технології формування якісних покриттів на шкіряному напівфабрикаті.

Висновки. Досліджено комплекс фізико-механічних і експлуатаційних властивостей модифікованих полімерних плівок й оздоблених шкіряних матеріалів. Встановлено, що плівки отримані на основі поліакрилуретанової композиції перевершують за міцністю і модулем еластичності поліакрилові й поліуретанові в 6,7 і 2,3 рази та 1,3 і 1,9 рази відповідно. Модифікація поліуретанової композиції поліакриловим полімером дає можливість отримувати водні дисперсії для формування оздоблювальних композицій з вищими сорбційно-дифузійними властивостями покривних плівок.

Шкіри оздоблені поліуретанакриловими композиціями характеризуються вищими фізико-механічних і гігієнічними властивостями порівняно з поліакриловим покриттям. Зокрема, стійкість до мокрого тертя збільшується у 5 раз при вищій адгезії покриття до мокрої шкіри у 4 рази. Такі шкіри мають найвищу сорбційно-дифузійну здатність, яка за паропроникністю є вищою в 1,4 рази порівняно зі шкірами з поліакриловим покриттям.

Екологічно безпечна композиція на основі акрилуретанових полімерів є перспективною з високими захисними і гігієнічними властивостями, враховуючи санітарно-гігієнічні умови їх отримання і технологічні особливості формування покриття на шкіряному напівфабрикаті. Досліджені полімерні плівкоутворювачі можуть бути використані при формуванні захисних покриттів різного виду на шкіряному напівфабрикаті широкого асортименту.

Перспективи подальших досліджень пов'язані з попередньою активацією поверхні шкіряного напівфабрикату перед оздобленням, зокрема з використанням низькотемпературної плазми при розширенні асортименту активних хімічних реагентів у технологіях виготовлення шкіряних матеріалів спеціального призначення.

Список використаної літератури

1. Классификация и виды натуральной кожи. Часть 1. 2021. <https://nordstroymarket.ru/raznoe/otdelka-kozhi-klassifikaciya-i-vidy-naturalnoj-kozhi-chast-1-sposoby-dekorativnoj-otdelki-izdelij-iz-kozhi.html>. (дата обращения: 18.10.2021).
2. Advances in Antimicrobial Polymer Coatings in the Leather Industry: A Comprehensive Review // Industrial & Engineering Chemistry Research / Wu X., Wu J., Mu C., Wang C., and Lin W. October 12, 2021. *American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02600>.
3. Winter C., Schultz M. E. R., Gutterres M. Evaluation of polymer resins and films formed by leather finishing. *Latin Amer. Applied Research*. 2015. № 4(45). P. 213–217. DOI:10.52292/j.laar.2015.400.
4. Fan Q., Ma J., Xu Q. Insights into functional polymer-based organic-inorganic nanocomposites as leather finishes. *J. of Leather Science and Engineering*. 2019. № 3. P. 1–10. DOI:10.1186/s42825-019-0005-9.

5. Blend composites of caprolactammodified casein and waterborne polyurethane for film-forming binder: Miscibility, morphology and properties / M. Jianzhong, X. Qunna, G. Dang-Ge, Z. Jianhua, Z. Jing, *Polym. Degrad. Stab.* 2012. № 8(97). P. 1545–1552. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.015.
 6. Касьян Е. С. Фізико-хімічні та фізико-механічні властивості структурно зафарбованих поліуретанів / Е. С. Касьян, А. В. Малінецька. // Технології та дизайн. - 2013. - № 4. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2013_4_6.
 7. Кондратюк О. В., Касьян Е. С. Властивості полімерних плівок, модифікованих похідними екзополісахаридів. *Вісник ХНУ. Технічні науки.* 2016. № 4. С. 89–94. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchnu_tekh_2016_4_19.
 8. Кондратюк О. В., Касьян Е. С. Властивості модифікованих полімерних композицій для оздоблення шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки.* 2017. № 5. С. 62–66. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchnu_tekh_2017_5_14.
 9. Касьян Е. С., Сміла А. В., Ліщук В. І. Технологія оздоблення шкір модифікованими акрилоуретановими композиціями. *Вісник ХНУ. Технічні науки.* 2012. № 3. С. 207–211. http://journals.khnu.km.ua/vestnik/pdf/tech/2012_3/59kas.pdf.
 10. Hu J., Ma J., Deng W. Properties of acrylic resin/nano-SiO₂ leather finishing agent prepared via emulsifier-free emulsion polymerization. *Materials Letters.* 2008. Vol. 62. P. 2931–2934. DOI:10.1016/j.matlet.2008.01.127
 11. A leather coating with self-healing characteristics / F. Liang, T. Wang, H. Fan, J. Xiang, Y. Chen. *J. of Leather Science and Engineering.* 2020. P. 1– 5. DOI:10.1186/s42825-020-0018-4.
 12. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: 2 вид., перероб. і доп. Київ : Фенікс, 2006. 340 с.
 13. Іванченко П.О., Грекова А.В., Марцинко О. Е. Високомолекулярні сполуки. Лабораторний практикум / П.О. Іванченко, А.В. Грекова, О.Е. Марцинко. Одеса : ОНУ, 2018. 71 с.
 14. Данилкович А. Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри. Київ : Фенікс, 2016. 175 с.
-

Anatolyi Danylkovych, Olga Sanginova

INFLUENCE OF FINISHING ON THE MATERIAL PERFORMANCES

The complex of polyacrylic and polyurethane films physical and mechanical properties and the operational properties of leather decorated with them has been studied. The polyacrylate and polyurethane protective coatings formation is performed on the grain face of the semi-finished leather.

150–200 μm thick films are formed from the polymer solutions and aqueous dispersions. Acrylic films are obtained from a dispersion of methylbutylacrylate and a dispersion modified by acrylic lcarboxyethanolamine of kerosene-gas-oil fraction natural naphthenic acids. Polyurethane films are formed by the method of condensation structure formation in the presence of water vapor based on 4,4'-diphenylmethanediisocyanate, polyethylene glycol and polyester. Polyacrylurethane films are obtained from an aqueous dispersion of polyurethane and acrylate Lepton SPC.

The coating is applied to the semi-finished leather by watering and spraying the polymer composition. The complex of physical-mechanical and sorption-diffusion properties of polymer films has been studied. It was found that the films obtained from the polyacrylurethane composition outperform polyurethane and polyacrylic by 1.9 and 6.7 times, respectively. Modification of the polyurethane composition with a polyacrylic polymer makes it possible to obtain films with higher sorption-diffusion properties.

Polyurethane coated leather is superior to polyacrylic in the complex of physical and mechanical parameters, in particular in terms of adhesive strength in 3.4-4.4 times, and polyacrylurethane coated leather - in 5 times. Such leather has the highest sorbino-diffusion capacity, which is 1.4 times higher in vapor permeability compared to skins with polyacrylic coating. The acrylurethane polymer-based composition is promising formation of eco-coatings based

on them in the technology of manufacturing leather materials. The studied polymeric film formers can be used for the formation of various kind protective coatings on a wide range of semi-finished leather products.

Keywords: *semi-finished leather, polyacrylates, polyurethanes, coatings, properties, environmentally safe conditions, leather.*

References

1. Klassyfykacyja y vydi natural'noj kozhy. Chastj 1. 2021. <https://nordstroymarket.ru/raznoe/otdelka-kozhi-klassifikaciya-i-vidy-naturalnoj-kozhi-chast-1-sposoby-dekorativnoj-otdelki-izdelij-iz-kozhi.html>. (date of the application: 18.10.2021).
2. Advances in Antimicrobial Polymer Coatings in the Leather Industry: A Comprehensive Review // Industrial & Engineering Chemistry Research / Wu X., Wu J., Mu C., Wang C., and Lin W. October 12, 2021. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02600>.
3. Winter, C., Schultz, M.E.R., Gutterres, M. (2015). Evaluation of polymer resins and films formed by leather finishing. *Latin Amer. Applied Research*. 45, 213–217.
4. Fan, Q., Ma, J., Xu, Q. (2019). Insights into functional polymer-based organic-inorganic nanocomposites as leather finishes. *Journal of Leather Science and Engineering*. 3, 1–10. DOI:10.1186/s42825-019-0005-9.
5. Jianzhong, M., Qunna, X., Danggae, G., Jianhua, Z., Jing, Z. (2012). Blend composites of caprolactammodified casein and waterborne polyurethane for film-forming binder: Miscibility, morphology and properties. *Polym. Degrad. Stab.* 97, 1545–1552.
6. Kasian E. Ye. Fizyko-khimichni ta fizyko-mekhanichni vlastyvoli strukturno zafarbovanykh poliuretaniv / E. Ye. Kasian, A. V. Malinetska. // *Tekhnolohii ta dizain*. - 2013. - # 4. - Rezhym dostupu: http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2013_4_6
7. Kasian, E.Ye. (2016). Vlastyvoli polimernykh plivok, modyfikovanykh pokhidnymy ekzopolisakharydiv. *Visnyk KhNU. Tekhnichni nauky*. 4, 89–94.
8. Kondratiuk, O.V., Kasian, E.Ye. (2017). Vlastyvoli modyfikovanykh polimernykh kompozytsii dlia ozdoblennia shkir. *Visnyk KhNU. Tekhnichni nauky*. 5, 62–66.
9. Kasian, E.Ye., Smila, A.V., Lishchuk, V.I. (2012). Tekhnolohiia ozdoblennia shkir modyfikovanymy akrylouretanovymy kompozytsiiamy. *Visnyk KhNU. Tekhnichni nauky*. 3, 207–211.
10. Hu, J., Ma, J., Deng, W. (2008). Properties of acrylic resin/nano-SiO₂ leather finishing agent prepared via emulsifier-free emulsion polymerization. *Materials Letters*. 62, 2931–2934. DOI:10.1016/j.matlet.2008.01.127
11. Liang, F., Wang, T., Fan, H., Xiang, J., Chen, Y. (2020). A leather coating with self-healing characteristics. *Journal of Leather Science and Engineering*. 5. DOI:10.1186/s42825-020-0018-4
12. Danylkovych, A.G. (2006). *Praktykum z himii i tekhnologii shkiry ta hutra: 2 vyd., pererob. i dop.* Kyiv : Feniks. [in Ukrainian].
13. Godovskii, Ю.К. (1976). *Теплофизические методы исследования полимеров*. М. : Khimuja. [in Russian].
14. Danylkovych A. H. *Osnovni materialy i tekhnolohii vyrobnytstva shkiry*. Kyiv : Feniks, 2016. 175. [in Ukrainian].