

УДК 675.046

## ТЕХНОЛОГІЯ АНІЛІНОВОГО ОЗДОБЛЕННЯ ШКІР ДИСПЕРСІЯМИ СТРУКТУРНО ЗАФАРБОВАНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ

Е.Є. Касьян, А.В. Сміла, В.І. Ліщук

Київський національний університет технологій та дизайну

*У статті наведено результати розробки й апробації технології анілінового оздоблення шкіри дисперсіями структурно зафарбованих поліуретанів з підвищеними адгезійними властивостями. Показано ефективність даної технології, яка забезпечує формування анілінового покриття на шкірі з високими показниками якості.*

**Ключові слова:** анілінове оздоблення, забарвлені поліуретани, адгезія.

Шкіри анілінового оздоблення користуються значним попитом у виробників шкіртоварів, оскільки вони мають високоякісну природну лицьову поверхню, пофарбовану лише органічними барвниками, з покриттям у вигляді тонкої безбарвної чи прозорої забарвленої плівки, що дозволяє чітко розрізнити природну мереживку. Тонкий шар анілінового покриття не погіршує гігієнічних властивостей шкіри і виконує захисні функції. Завдяки прозорості покривної плівки падаюче на шкіру світло відбивається від її поверхні, створюючи оптичний ефект [1, 2].

Для виготовлення шкіри анілінового оздоблення необхідний високоякісний напівфабрикат, що не має помітних лицьових дефектів і рівномірно пофарбований у барабані. При наявності незначних дефектів фарбування з метою їх маскування до складу анілінових оздоблювальних композицій додають барвники. Однак, присутні барвники з часом мігрують на поверхню покривної плівки, спричиняючи такі дефекти покриття як мазкість, бронзування і липкість. При використанні барвників, розчинних в органічних розчинниках, фарбування нестійке до дії цих розчинників.

Альтернативою даним оздоблювальним матеріалам, що не задовольняють вимогам виробництва, можуть стати структурно зафарбовані поліуретани (СЗП), що містять у своєму складі хімічно зв'язані азобарвники [3]. Використання СЗП у складі покривних композицій дозволяє сформувати високоеластичні, з насиченим кольором, однотонно забарвлені покривні плівки, які можуть бути використані для оздоблення різних видів шкір сучасного асортименту і, особливо, для анілінового оздоблення [4].

### **Постановка завдання**

Враховуючи очікувану ефективність застосування для анілінового оздоблення шкір дисперсій структурно зафарбованих поліуретанів *метою* даної роботи є створення

та апробація технології анілінового оздоблення шкіряного напівфабрикату з використанням даних полімерних матеріалів та композицій на їх основі.

#### ***Об'єкти та методи дослідження***

У якості основного плівкоутворювача для формування анілінового покриття використано дисперсії структурно зафарбованих поліуретанів, що отримані шляхом диспергування продуктів синтезу на основі толуїлендіізоціанату, олігоефіру та подовжувачів діаміну сумісно з азобарвниками [5, 6]. Для проведення процесів і операцій анілінового оздоблення використано напівфабрикат хромових шкір для верху взуття із сировини ялівки легкої, виготовлений за діючою «Технологічною методикою виробництва хромових шкір різноманітного асортименту для верху і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкур великої рогатої худоби та кінських». Оцінювання якості анілінового покриття виконано відповідно до вимог Держстандарту [7] за існуючими методиками [8].

#### ***Результати та їх обговорення***

Із застосуванням *D*-оптимальних симплексно-решіткових планів експерименту досліджено вплив компонентів покривних композицій, створених на основі дисперсій структурно зафарбованих поліуретанів, на фізико-механічні й експлуатаційні характеристики покриття та оптимізовано склад покривних композицій для анілінового оздоблення. Оптимальний склад покривної анілінової композиції для нижнього шару вміщує, %: казеїну – 4,0...4,5; воскової емульсії – 1,5...1,75; СЗП – 94,0...94,25; а для верхнього – нітроцелюлози – 6,5...7,5 %; воскової емульсії – 1,1...1,3 %; СЗП – 91,2...92,4 % [9].

Отримані оптимальні склади покривних композицій та параметри процесу оздоблення були покладені в основу технології анілінового оздоблення шкір з використанням дисперсій СЗП як основного плівкоутворювача [10], яка передбачає формування на лицьовій поверхні шкіряного напівфабрикату прозорого забарвленого покриття, здатного надавати готовій шкірі гарного зовнішнього вигляду, підкреслювати природну мереживку та забезпечувати необхідні експлуатаційні характеристики.

Для формування анілінового покриття на шкірі запропоновано двошарове покриття товщиною 10...15 мкм, що складається з нижнього більш м'якого поліуретано-казеїнового і верхнього твердішого поліуретано-нітроцелюлозного шарів. Більш товстий нижній шар, з товщиною близько 10 мкм, має забезпечити покриттю високу адгезію і необхідні фізико-механічні та гігієнічні показники. Нанесення верхнього шару

дозволить отримати покриття з високими показниками термостійкості, стійкості до сухого та мокрого тертя, багаторазового вигину та забезпечить необхідні естетичні властивості.

Дана технологія пройшла виробничі випробування і реалізована в умовах шкіряного підприємства АТ «Чинбар». Розроблені технології анілінового оздоблення порівнювались із аналогічною традиційною технологією оздоблення шкір, що затверджена і функціонує на АТ «Чинбар». Для анілінового оздоблення використано шкіряний напівфабрикат після фарбувально-жирувальних і сушильно-зволожувальних процесів і операцій.

Розроблені забарвлені анілінові композиції готують наступним чином. Дисперсії структурно зафарбованого поліуретану ЗПУ-5 чи ЗПУ-7 розводять до 20 %-вої концентрації у змішувачі, потім додають послідовно при постійному перемішуванні протягом 30 хв необхідну кількість попередньо розведених розчину казеїну і воскової емульсії, і далі доводять покривну композиції водою до необхідної густини (1,020...1,022 г/см<sup>3</sup>). В закріплюючу забарвлену композицію замість казеїну додають нітроцелюлозну (20 %-ву) емульсію при постійному перемішуванні. Склад анілінових оздоблювальних композицій наведено в табл. 1.

Таблиця 1

**Склад анілінових оздоблювальних композицій**

№ пп	Найменування компонента	Витрата композиції, %	
		покривної	закріплювальної
1	Дисперсія структурно зафарбованого поліуретану ЗПУ-5 чи ЗПУ-7 (20 %-ва)	42-48	42-48
2	Казеїн (10 %-вий)	3,0-5,0	-
3	Воскова емульсія (20 %-ва)	0,75-1,5	0,75-1,5
4	Нітроцелюлозна емульсія (20 %-ва)	-	4,2-4,8
5	Вода до густини, г/см <sup>3</sup>	1,020-1,022	1,020-1,022

Технологія анілінового оздоблення дисперсіями СЗП полягає у нанесенні після сушильно-зволожувальних процесів забарвленої покривної композиції шляхом розпилення на покривному агрегаті з наступним підсушуванням на тому ж агрегаті, наступному пресуванні на валковому пресі, нанесенні забарвленої закріплювальної композиції з наступним підсушуванням і повторному пресуванні на валковому пресі (табл. 2).

Оздоблювання виконували наступним чином. Після попередніх сушильно-зволожувальних процесів і операцій на шкіри наносили забарвлену покривну композицію шляхом розпилення на агрегат МАП з витратою 70...80 г/м<sup>2</sup>. Потім шкіри просушували і пресували. Після пресування на лицьову поверхню шкір також розпиленням на тому ж обладнанні наносили забарвлену закріплюючу композицію з витратою 50...60 г/м<sup>2</sup> з наступними підсушуванням і пресуванням.

Таблиця 2

**Параметри анілінового оздоблення**

№ пп	Назва операції	Обладнання	Витрата, г/м <sup>2</sup>
1	Нанесення покривної композиції з наступним підсушуванням	Розпилювальний агрегат МАП-Р «Шарво» (Франція)	70-80
2	Пресування: 60-70 °С; 7-9 МПа	Валковий прес FAMOSA Universal «STROJOSVIT» (Чехія)	-
3	Нанесення закріплювальної композиції з наступним підсушуванням	Розпилювальний агрегат МАП-Р «Шарво» (Франція)	50-60
4	Пресування: 60-70 °С; 7-9 МПа	Валковий прес FAMOSA Universal «STROJOSVIT» (Чехія)	-

Обробку шкір за виробничою технологією, включаючи анілінове оздоблювання, а також заключні оздоблювальні операції шкір дослідних партій, виконували за діючою на АТ «Чинбар» технологією виробництва шкір відповідного асортименту.

Застосування розробленої технології анілінового оздоблення шкір не потребує додаткового устаткування і дозволяє скоротити тривалість процесу оздоблення та витрату оздоблювальних матеріалів, а також повністю відмовитись від використання екологічно шкідливих органічних розчинників.

Ефективність анілінового оздоблення шкір з використанням покривних композицій на основі дисперсій СЗП підтверджується тим, що показники якості даних шкір відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття», а розроблені анілінові покриття за своїми фізико-механічними, експлуатаційними і гігієнічними характеристиками не поступаються покриттям, отриманим за діючою технологією (табл. 3). Сортність цих шкір становить 97,7...97,8 %, що на 0,3...0,4 % перевищує сортність шкір анілінового оздоблення, отриманих за діючою технологією, за рахунок меншої кількості дефектів, що проявляються на лицьовій поверхні готової шкіри.

Дослідні шкіри і шкіри, отримані за діючою технологією, мають майже однакові показники міцності та міцності лицьового шару, а також видовження при напруженні

10 МПа. Дещо менша (на 11...18 %) відносна жорсткість дослідних шкір пов'язана, очевидно, з меншою товщиною покриття і тим фактом, що структурно зафарбовані поліуретани є м'якшими плівкоутворювачами.

Таблиця 3

**Показники шкір та покриття анілінового оздоблення**

Найменування показника	Технологія анілінового оздоблення			
	розроблена для шкір		діюча (АТ «Чинбар»)	ДСТУ 2726-94
	чорних	коричневих		
Межа міцності шкір при розтягуванні, 10 МПа	2,26	2,18	2,25	>1,5
Напруження при появі тріщин лицьового шару, 10 МПа	2,10	2,05	2,08	>1,3
Видовження при напруженні 10 МПа, %	28,8	33,2	30,5	20-40
Відносна жорсткість шкір, Н/мм	0,24	0,22	0,27	–
Адгезія покриття до шкіри, Н/м:				
– сухої	590	560	390	–
– мокрої	370	350	260	–
Стійкість покриття:				
– до багаторазового вигину, 10 <sup>3</sup> вигинів	92,7	90,4	70,7	> 3 балів
– до мокрого тертя, оберти	370	380	320	>100
Стійкість забарвлення покриття до мокрого тертя, бали	5	5	–	–
Рівномірність забарвлення покриття, бали	5	5	5	–
Паропроникність відносна, %	22,2	43,6	18,7	–
Повітропроникність, см <sup>3</sup> /(см <sup>2</sup> ·год)	42,8	21,3	36,4	–
Сортність шкіри, %	98,8	98,7	98,4	–

Використання в покривних композиціях дисперсій СЗП дозволяє сформувати анілінові покриття із значно вищими експлуатаційними характеристиками у порівнянні з покриттями, отриманими за діючою технологією. Зокрема, адгезія покриття до сухої шкіри підвищується на 44...51 %, а до мокрої – на 35...42 %. Підвищення адгезійної міцності, безумовно, пояснюється зростанням числа контактів взаємодії функціональних груп СЗП і компонентів шкіри та утворенням значно міцніших адгезійних зв'язків хімічної й фізико-хімічної природи. Позитивну роль у цьому також

відіграє покращання спорідненості покриття до колагену дерми за рахунок присутнього у його складі казеїну. Тим же фактом взаємодії, що призводить до повного зв'язування барвникової складової у структурі СЗП, також пояснюється висока стійкість забарвлення покривної плівки до мокрого тертя.

Адгезія досліджуваних варіантів покриття тісно пов'язана з його стійкістю до багаторазового вигину (рис.), оскільки у процесі формування покриття поряд з адгезійними явищами, що зумовлюють виникнення адгезійної взаємодії, в структурі полімеру відбуваються когезійні явища, спрямовані на підсилення внутрішньо- і міжмолекулярної взаємодії полімерних ланцюгів, результатом чого є зміцнення покривної плівки. Інтенсивність адгезійно-когезійних взаємодій у структурі полімерної плівки, сформованої на осно-

ві СЗП, буде зростати завдяки збільшенню числа реакційноздатних функціональних груп, здатних утворювати точки потенційних контактів.

Значне зростання показника стійкості до багаторазового вигину забезпечується, як зазначалось, більшим проявом адгезійно-когезійних взаємодій у товщі покривної плівки, використанням більш еластичних плівкоутворювачів, а також присутністю в оздоблювальному складі нітроцелюлози, що сприяє зміцненню закріплювального шару покриття.

Завдяки наявності в покривній композиції нітроцелюлозної емульсії також зростає стійкість покриття до мокрого тертя. Разом з присутньою в композиції восковою емульсією нітроцелюлоза також сприяє зменшенню липкості покривних плівок, хоча немаловажну роль у цьому також відіграє екранування та блокування гідрофільних груп СЗП в процесі його диспергування.

Розроблені покриття мають хороші гігієнічні властивості, зокрема, їх паропроникність зростає на 14...19 %, а повітропроникність – на 18...20 %. Покращання

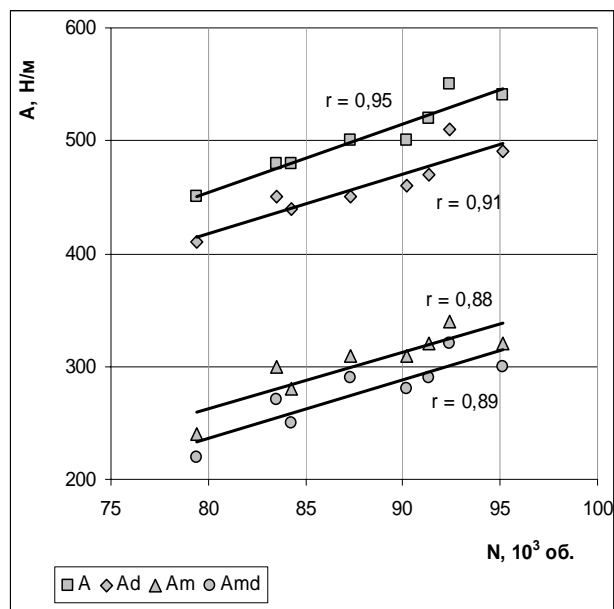


Рис. Взаємозв'язок адгезії (A) покриття зі стійкістю до багаторазового вигину: A - загальна; Ad - динамічна; Am - мокра; Amd - мокра динамічна

цих показників відбувається за рахунок зменшення товщини покривних плівок, зростання їх гідрофільності і формування більш пористої й проникної структури завдяки присутності барвникової складової, що здатна знижувати ступінь упорядкованості структури полімеру, підвищувати лабільність його ланцюгів і зменшувати щільність зшивання макромолекул структурно зафарбованих поліуретанів. Гідрофільність СЗП покращується за рахунок присутності у їх складі гідрофільних груп барвникової складової, зокрема гідроксильної, сульфогрупи та ін., а також гідрофільного емульгатора.

### **Висновки**

Розроблена технологія анілінового оздоблення шкір з використанням дисперсій структурно зафарбованих поліуретанів забезпечує формування на шкірах високоеластичного забарвленого анілінового покриття з високою адгезією, рівномірним забарвленням, хорошим грифом і високими експлуатаційними і гігієнічними показниками, що відповідають вимогам Держстандарту ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття». Дана технологія дозволяє значно зменшити витрати оздоблювальних матеріалів і повністю відмовитись від використання шкідливих органічних розчинників.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Дубиновский М.З. Покрывное крашение кож / М.З. Дубиновский – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 121 с.
2. Касьян Е.Є. Основи технології шкіри та хутра: навчальний посібник / Е.Є. Касьян – К. : КДУТД, 2001. – 252 с.
3. Патент 69804 А Україна, МКИ С09D4/00. Спосіб отримання забарвленого поліуретану / Касьян Е.Є., Данилкович А.Г.; заявник та патентовласник Київський національний ун-т технологій та дизайну. – № 20031211157; Заявл. 08.12.2003; Опубл. 15.09.2004, Бюл. № 9.
4. Сміла А.В. Формування та властивості полімерних плівок із забарвлених поліуретанів / А.В. Сміла, Е.Є. Касьян // Вісник Хмельницького національного університету. – 2005. – № 1. – Т.2. Технічні науки. – С. 161–165.
5. Патент 6439 Україна, МКИ С08П18/32. Спосіб отримання поліуретанового латексу / Касьян Е.Є., Данилкович А.Г., Ліщук В.І.; заявник та патентовласник

- Київський національний ун-т технологій та дизайну. – № 20040806767;  
Заявл.12.08.2004; Опубл. 16.05.2005, Бюл. № 5.
6. Сміла А.В. Отримання водних дисперсій забарвлених поліуретанів / А.В. Сміла, Е.Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2005. – № 5. – С. 123–130.
  7. Шкіра для верху взуття. Технічні умови. ДСТУ 2726-94. – [Чинний від 1996-01-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 1995. – 14 с. – (Національний стандарт України).
  8. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра / А.Г. Данилкович – К.: Фенікс, 2006. – 340 с.
  9. Касьян Е.Є. Анілінове оздоблення шкір дисперсіями забарвлених поліуретанів / Е.Є. Касьян, А.В. Сміла // Вісник КНУТД. – 2007. – № 1. – С. 57–64.
  10. Пат. 19244 Україна, МПК С14С11/00, С14С13/00. Спосіб анілінового оброблення натуральної шкіри / Касьян Е.Є., Сміла А.В., Данилкович А.Г., Ліщук В.І.; заявник та патентовласник Київський національний ун-т технологій та дизайну. – № 2006605498, Заявл.19.05.06; Опубл. 15.12.06, Бюл. № 12.

**Э.Е. Касьян, А.В. Смила, В.И. Лищук**

**Технология анилиновой отделки кож дисперсиями структурно окрашенных полиуретанов.**

*В статье приведены результаты разработки и апробации технологии анилиновой отделки кож дисперсиями структурно окрашенных полиуретанов с повышенными адгезионными свойствами. Показана эффективность данной технологии, обеспечивающей формирование анилинового покрытия на коже с высокими показателями качества.*

**Ключевые слова:** анилиновая отделка, окрашенные полиуретаны, адгезия.

**E.E. Kasyan, A.V. Smila, V.I. Lishchuk**

**Technology of aniline finish of leather by dispersions of structurally dyed polyurethanes.**

*Results of development and approbation of technology for aniline finish of leather by dispersions of structurally dyed polyurethanes with advanced adhesive properties are presented. Effectiveness of the developed technology which allows to forming aniline coverings on leather with high quality performances is shown.*

**Keywords:** the aniline finish, the dyed polyurethanes, adhesion.