

УДК 675.026

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОВЕРХНЕВО – АКТИВНИХ РЕЧОВИН  
РІЗНОЇ ПРИРОДИ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТЯ**

О.А. ОХМАТ, А.А. ГОРБАЧОВ

Київський національний університет технологій та дизайну

Н.В. МЕРЕЖКО

Київський національний торговельно-економічний університет

*Стаття присвячена вивченню властивостей покривної плівки на поверхні ворсових шкір. В основу роботи покладена необхідність переробки хромового спилку. У роботі досліджено вплив поверхнево-активних речовин, використаних у фарбувально-жирувальних процесах, на властивості покриття*

На сьогодні гостро стоїть проблема переробки додаткової продукції шкіряних заводів. Підприємства орієнтуються на зменшення відходів та збільшення побічної продукції, тобто на використання маловідходних технологій.

При наявності у заводів сировини середньої та великої маси при виробництві шкір для верху взуття необхідна операція двоїння. Цю операцію виконують або у відмочувально-зольному цеху, в результаті чого отримують нижній голинний спилку, або в дубильному цеху – отримуючи нижній хромовий спилку. Отримання дубленого спилку дає можливість підприємствам розширити асортимент готових шкір за рахунок виготовлення додаткової продукції. На ворсових шкірах, отриманих з нижнього спилку, можна створювати штучну лицьову поверхню з полімерних матеріалів. Це дає можливість поліпшити зовнішній вигляд спилку, підвищити його якість і сортність, надати йому гідрофобні властивості.

Відомо [1], що фарбувально-жирувальні процеси є одними з основних у виробництві шкір хромового дублення з штучною лицьовою поверхнею. При оздоблюванні шкіряного напівфабрикату, отриманого з нижнього спилку, необхідно пам'ятати, що його поверхня може мати як гідрофобний, так і гідрофільний характер, в наслідок введення букету жирів, або застосування полімерних матеріалів для наповнювання напівфабрикату. А це може, в свою чергу, вплинути на якісні властивості покриття, нанесеного на такі шкіри. Для жирування ворсового напівфабрикату дуже важливо використовувати жирувальні суміші з низьким числом вологовмісту. Також дуже важливим є рівномірний розподіл жирувальних матеріалів між структурними елементами дерми. На цей перерозподіл при проведенні фарбувально-жирувальних процесів буде впливати не лише вид жиру але і природа й витрати поверхнево-активної речовини (ПАР), яку додають для покращення стабільності жирувальної емульсії або для підвищення рівномірності барабанного забарвлення.

**Об'єкти та методи дослідження**

Об'єкт дослідження полягає у вивченні взаємозв'язку параметрів фарбувально-жирувальних та оздоблювальних процесів і операцій при оздобленні ворсових шкір. Для характеристики об'єкту вирішуються задачі шляхом використання комплексу фізичних та фізико-механічних випробувань [2], обумовлених вимогами технічних умов на даний вид продукції.

**Постановка завдання**

Мета роботи полягає у вивченні впливу на якісні показники покриття шкір зі штучною лицьовою поверхнею застосування ПАР у фарбувально-жирувальних процесах.

Фарбувально-жирувальні процеси проводять на зразках нижнього спилку, отриманого із сировини великої рогатої худоби, хромового методу дублення попередньо піджированого та висушеного на рамній сушарці. В роботі використано метод виконання фарбувально-жирувальних процесів «зворотнім ходом» для виробництва ворсових шкір [3]. Технологія передбачає проведення процесів розмочування, фарбування, жирування та закріплення. Для фарбування спилку застосовують аніонні барвники різної молекулярної маси коричневого та зеленого кольорів. Витрати барвників та ПАР складають 5% і 1,5 % маси сухого спилку відповідно. Для з'ясування ролі ПАР в роботі використано неіоногенну («Савенол NWP»: ТУ 6-00-00205601.092-2000), катіоактивну («Барвамід»: ТУ У 6-0205601-55-93) та амфотерну («Циклімід»: ТУ У 6-00205601.078-96) речовини.

На основі базової технології [3] отримано 8 дослідних партій ворсових шкір з нижнього спилку коричневого та зеленого кольорів (табл. 1).

**Таблиця 1.** План експерименту

| Варіант | Аніонний барвник | Молекулярна маса барвника, г/моль | Назва ПАР |
|---------|------------------|-----------------------------------|-----------|
| 1К      | темно-коричневий | 818                               | –         |
| 2       |                  |                                   | Барвамід  |
| 3       |                  |                                   | Циклімід  |
| 4       |                  |                                   | Савенол   |
| 5К      | темно-зелений    | 686                               | –         |
| 6       |                  |                                   | Барвамід  |
| 7       |                  |                                   | Циклімід  |
| 8       |                  |                                   | Савенол   |

Для отриманого напівфабрикату визначено комплекс властивостей [2], що характеризують якість барабанного фарбування (табл. 2).

**Таблиця 2.** Вплив умов обробки на показники якості барабанного забарвлення шкір

| Варіант | Інтенсивність забарвлення, % | Рівномірність забарвлення, % | Вологовміст, % |           | Стійкість до тертя, бали |        | Стійкість до дії дистильованої води, бали, з поверхні |             | Стійкість до дії органічних розчинників, бали |
|---------|------------------------------|------------------------------|----------------|-----------|--------------------------|--------|---|-------------|---|
|         |                              |                              | 2-х год.       | 24-х год. | ухого                    | окрого | лицьової  | бахтармяної |   |
| 1       | 4,5                          | 6,7                          | 64,1           | 77,0      | 3                        | 4      | 4   | 4           | 4   |
| 2       | 4,64                         | 0,05                         | 88,8           | 76,4      | 2                        | 3      | 4   | 3           | 3   |
| 3       | 5,57                         | 0,23                         | 80,8           | 76,4      | 2                        | 3      | 4   | 4           | 3   |
| 4       | 6,46                         | 0,04                         | 74,3           | 76,4      | 3                        | 3      | 3   | 3           | 3   |
| 5       | 1,9                          | 8,1                          | 73,4           | 84,2      | 3                        | 3      | 4   | 3           | 3   |
| 6       | 2,78                         | 0,09                         | 78,5           | 76,4      | 2                        | 2      | 2   | 2           | 2   |
| 7       | 2,74                         | 0,09                         | 73,4           | 76,4      | 2,5                      | 2      | 3   | 3           | 2   |
| 8       | 3,08                         | 0,18                         | 56,9           | 76,4      | 3                        | 3      | 4   | 4           | 3   |

На властивості покриття на ворсових шкірах суттєво впливає глибина проникання покривної фарби в товщу дерми. В більшій мірі це проникання пов'язано зі ступенем гідрофільності поверхні. Для характеристики ступеня гідрофільності дослідних шкір було визначено усмоктувальну здатність, яка характеризується тривалістю поглинання визначеного об'єму розчину під атмосферним впливом. В табл. 3 наведено час всмокування краплі води на дослідних шкірах.

Таблиця 3. Усмоктувальна здатність дослідних шкір

| Дослід                     | 1   | 2  | 3   | 4  | 5   | 6  | 7   | 8  |
|----------------------------|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|
| Час усмокування краплі, хв | 360 | 95 | 103 | 29 | 245 | 91 | 110 | 13 |

З отриманих даних видно, що дві контрольні (варіант 1, 5) групи шкір мають високу гідрофобність. Вочевидь, це пов'язано з технологією проведення фарбувально-жирувальних процесів, для якої було взято методику отримання шкір стійких до дії розчинів ПАР. Для жирування в цій технології передбачається використання синтетичного жиру в комбінації з ефіром рослинної олії. Гексаметилентетрамін, що використовується там же, ініціює зв'язування жирувальних компонентів з активними групами білка та хімічних матеріалів, введених в дерму на попередніх процесах. Жирувальні компоненти суміші необернено зв'язуються за допомогою наявних активних груп зі структурою, орієнтуючись при цьому гідрофобною поверхнею назовні, забезпечуючи шкірам гідрофобність. Частково на гідрофобність також впливає і використовуваний барвник. Для коричневих зразків гідрофобність вища ніж для зелених. На нашу думку, це пов'язано зі структурною формулою барвників та величиною їх молекулярної маси. Велика кількість ароматичних складових в структурі коричневого барвника призводить до підвищення гідрофобності структурних елементів дерми, фарбованої ним.

При використанні в циклі фарбувально-жирувальних процесів ПАР, усмоктувальна здатність значно збільшується, тобто покращується гідрофільність поверхні ворсових шкір. Найкращу гідрофільність мають дослідні зразки, для яких використано неіоногенну ПАР (варіант 4, 8). На нашу думку це пояснюється тим, що у даній ПАР відсутні реакційно-здатні групи (вона проявляє поверхневу активність як ціла нейтральна одиниця), в результаті чого речовина сприяє кращому розподілу фарбувально-жирувальних матеріалів без забезпечення додаткового зв'язування їх зі структурними елементами та наявними хімічними матеріалами.

Більша гідрофільність у випадку використання катіоноактивної ПАР (варіант 2, 6) зв'язана, очевидно, з тим, що катіонні ПАР мають позитивно заряджений радикал. Катіонні ПАР сприятимуть рівномірному розподілу барвників та жирів, але, водночас, буде відбуватися взаємодія між ними та аніонними жирувальними компонентами. В результаті цієї взаємодії кількість необернено зв'язаних жирів та ефірів знижується, а це призводить до посилення гідрофільності структури (у порівнянні з контрольними зразками).

Використання амфотерних (або амфолітних; вміщують карбоксильні та аміногрупи) ПАР (варіант 3, 7) призводить до підвищення гідрофобності ворсових шкір. Амфолітні ПАР швидко іонізуються у водному середовищі, причому, в кислому середовищі проявляють катіоноактивні властивості, в лужному – аніоноактивні. Умови зазначеної вище технології [3] забезпечують слабко

лужне середовище робочого розчину при проведенні фарбування-жирування, а при закріпленні барвників та жиру – кисле. Значний перепад рН призводить до активації поперемінно спочатку карбоксильних, а потім аміногруп. Гідрофільні групи ПАР будуть сприяти необоротному зв'язуванню барвників та жиру з дермою, збільшуючи при цьому її гідрофобність.

Для нанесення покриття на поверхню ворсових шкір використано технологію ЗАО «Возко», наведену в табл. 4.

Після оздоблення дослідні зразки укладають на пролежування протягом 48 годин, після чого визначають комплекс фізико-механічних властивостей покриття.

Таблиця 4. Методика оздоблення ворсових шкір

| Процес                         | Обладнання             | Температура, °С<br>тривалість, хв.; витрати<br>композиції г/м <sup>2</sup> , кратність<br>обробки | Режим обробки,<br>витрата хімічних матеріалів   |
|--------------------------------|------------------------|---|---|
| Нанесення адгезійного ґрунту   | Щітковий агрегат       | 1 прохід,<br>30–50г/м <sup>2</sup>  | Склад ґрунту: мас. ч.:<br>Аніонний барвник –10<br>Пігментний концентрат –10<br>Казеїн, 10%-вий –10<br>Поліуретанова дисперсія, 30%-ва –30<br>Акрилова емульсія, 20%-ва –40<br>Етиловий спирт –20<br>Вода до густини 1,015–1,020 г/см <sup>3</sup> |
| Пресування                     | Гідромерійний прес     | 90°С, 10МПа   |   |
| Нанесення покривної фарби      | Щітковий агрегат       | 4–6 проходів, 50–60г/м <sup>2</sup>   | Склад фарби, мас. ч.:<br>Аніонний барвник –10<br>Пігментний концентрат –10<br>Казеїн, 10%-вий –10<br>Поліуретанова дисперсія, 30%-ва –30<br>Акрилова емульсія, 20%-ва –40<br>Вода до густини 1,045–1,050 г/см <sup>3</sup>                        |
| Нанесення закріплюючого складу | Розпилювальний агрегат | 2 проходи, 40–60г/м <sup>2</sup>  | Нітродводний лак  |

#### Результати та їх обговорення

Візуальний та органолептичний огляді зразків показує, що отримані шкіри мають гарний зовнішній вигляд, з'явився блиск, шкіри більш щільні та міцні ніж були до оздоблення. Колір оздоблення отримано „тон в тон” із барабанним забарвленням за рахунок використання в покривному складі дослідних синтетичних барвників. Результати комплексу фізико-механічних випробувань представлені в табл. 5.

При визначенні міцності шкіри було помічено, що міцність штучного лицьового шару є рівною міцності шкір.

На показник адгезії загалом впливає багато факторів – це і пористість структури, і наявність активних груп в покривній фарбі та дермі, і склад самої покривної фарби, і заряд поверхні шкіри, а також вміст та характер жирувальних матеріалів в структурі дерми (зв'язані або незв'язані). Введення в

структуру дерми на фарбувально-жирувальних процесах розчинів ПАР різної природи може призвести до покращення (або погіршення) адгезії.

Для дослідних зразків показник адгезії до сухої шкіри достатньо високий у порівнянні з показниками стандарту. Очевидно, тут зіграла роль наявність у покривній фарбі водорозчинних аніонних барвників та водного розчину казеїну, введення якого в покривну фарбу збільшує адгезію плівки до сухої шкіри. Збільшення адгезії у випадку використання катіоноактивної ПАР (варіант 2, 6) пов'язано, на нашу думку, із введенням в структуру дерми додаткових центрів взаємодії аніонних плівкоутворювачів у вигляді четвертинних амінів, які містить катіоноактивна ПАР.

Збільшенню адгезії, як і показника стійкості до багаторазового вигину, може сприяти також те, що отримані шкіри стійкі до багаторазового прання [3]. Отже, в основі їх методики лежить поняття про використання жирувальних продуктів, які необернено зв'язуються з активними групами колагену дерми. З літератури [4] нам відомо, що при збільшенні частки зв'язаного жиру в товщі дерми збільшується і показники адгезії до сухої шкіри, стійкість до багаторазового вигину та сухого тертя. Слід зауважити, що показники адгезії та стійкості до багаторазового вигину, прямо не зв'язані з показником гідрофільності поверхні, тобто при збільшенні гідрофільності, адгезія не у всіх випадках збільшується. Збільшенню адгезії може також сприяти використання у покривній фарбі комбінації акрилатів та поліуретанів, суміш яких покращує адгезію багатосарового покриття.

Таблиця 5. Властивості дослідних шкір

| Показник  | Варіант |       |       |       |       |       |       |       | ГОСТ<br>939.88 |
|---|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|
|   | 1К      | 2     | 3     | 4     | 5К    | 6     | 7     | 8     |                |
| Межа міцності при розтягуванні, 9,8МПа  | 1,55    | 1,49  | 1,40  | 1,47  | 1,53  | 1,48  | 1,36  | 1,49  | 1,5            |
| Видовження при напруженні 9,8МПа, %   | 25,0    | 24,0  | 23,0  | 23,0  | 28,0  | 28,0  | 27,5  | 27,4  | 15-25          |
| Адгезія покриття до шкіри, Н/м:<br>– сухої<br>– мокрої                                  | 530     | 730   | 490   | 525   | 580   | 710   | 540   | 580   | 200            |
|   | 105     | 125   | 68    | 85    | 110   | 125   | 85    | 90    | 70             |
| Стійкість покриття:<br>– до багаторазового вигину, вигини<br>– до мокрого тертя, оберти | 17000   | 19000 | 17000 | 17000 | 18000 | 21000 | 18000 | 18000 | 15000          |
|   | 80      | 120   | 80    | 100   | 185   | 210   | 130   | 150   | 300            |
| Паропроникність відносна, %   | 22,14   | 57,86 | 30,71 | 59,43 | 25,00 | 58,10 | 37,00 | 65,59 | –              |
| Повітропроникність, см <sup>3</sup> /(см <sup>2</sup> год)                              | 3,76    | 4,30  | 4,56  | 4,64  | 9,67  | 9,86  | 10,04 | 10,39 | –              |

Найнижчий показник адгезії до сухої шкіри спостерігається у випадку використання амфотерної ПАР. При нанесенні покривної фарби її значення рН відповідає значенню 6–7. В приведеному діапазоні рН у амфотерної ПАР в іонізованому стані перебувають карбоксильні групи, які не можуть взяти участі у зв'язуванні з аніонними плівкоутворювачами. Окрім цього зазначену ПАР дуже важко десорбувати з поверхні структурних елементів дерми, з якими вона зв'язалася за рахунок іонізації наявних аміногруп в кінці процесу жирування, а отже обводнення структури дерми дисперсійним середовищем фарби

уповільнюється, і площа контакту фарби з дермою зменшується, і показник адгезії знижується. Збільшення показника адгезії у випадку використання неіоногенної ПАР пов'язано, очевидно, з тим, що вона не зв'язується з дермою та наявними хімічними матеріалами, легко десорбується з поверхні волокон дерми після змочування їх поверхні дисперсійним середовищем (тобто не заважає обводненню структури дисперсійним середовищем, а отже не блокує активні групи і не заважає взаємодії аніонних компонентів покривної фарби з позитивно зарядженими групами білка та хімічних матеріалів.

Різде падіння величини адгезії до мокрої шкіри, скоріш за все, пов'язано з використанням водного розчину казеїну та водорозчинних аніонних барвників.

Дослідні зразки мають досить низьку повітропроникність при високій паропроникності. Шкіра, а особливо та, що використовується для верху взуття, повинна мати гарні гігієнічні властивості. Відомо [1, 4], що 70% всієї вологи, яку випаровує стопа людини, транспортується через верх взуття. Для цього транспортування особливо важливу роль відіграє саме паропроникність шкіри. Вплив повітропроникності шкір для вентиляції повітря в середині взуття несуттєве, бо повітропроникність взуття в основному залежить від конструкції моделі. Низький показник повітропроникності дослідних шкір пов'язаний, скоріше за все, з числом нанесених шарів на поверхню дерми (2 шари – грунт, 4 шари – покривна фарба, 2 шари – закріплювальні). Достатньо високі показники паропроникності пов'язані, вочевидь, з використанням у покривній фарбі водного розчину казеїну та водорозчинних аніонних барвників. Водний розчин казеїну не утворює суцільного полімерного шару на шкірі, а якщо і утворює, то при першому згинанні або витяганні шкіри цей шар порушується і розпадається на велику кількість маленьких часточок, що і забезпечує гарну паропроникність.

Окрім того, дослідження В.І.Слісєвої [4] довели, що використання при покривному фарбуванні катіоноактивних та неіоногенних ПАР, покращує паропроникність облагородженої шкіри. Наші дослідження підтвердили ці твердження, показник паропроникності збільшився у варіантах 3 та 7. Скоріше за все, це пов'язано із збільшенням гідрофільності поверхні дерми: чітко простежується залежність, що при збільшенні гідрофільності структурних елементів шкіри (тобто при зменшенні усмоктувальної здатності) паропроникність дослідних шкір зростає, як у випадку використання коричневого так і для зеленого барвника.

#### **Висновки**

За отриманими експериментальними даними можна зробити висновок, що використанням у фарбувально-жирувальних процесах ПАР різної природи можна змінювати гідрофільність структурних елементів ворсових шкір без зміни їх пористості. Потрібно брати до уваги, що природа використовуваної у фарбувально-жирувальних процесах ПАР може вплинути на показники якості покриття в цілому, а отже необхідний суворий добір матеріалів для проведення вказаних процесів. Найкращі результати по показникам якості покриття можна досягти на шкірах, фарбувально-жирувальні процеси для яких, проводилися із застосуванням неіоногенної ПАР. При правильному доборі матеріалів можна отримати якісне покриття, покращити зовнішній вигляд шкір з хромового спилку, розширити асортимент випускаємої продукції.

#### **ЛІТЕРАТУРА**

1. Журавський В.А., Касьян Е.С., Данилкович А.Г. Технологія шкіри та хутра. – К.: –ДАЛПУ, – 1996. – 744 с.

2. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: 2-ге вид., перероб. і доп.: Навч. Посібник. – К: Фенікс, –2006. – 340 с.
3. Коваленко М.С. Розробка технології виробництва шкір. Стійких до дії розчинів аоверхнево-активних речовин: Автореф. дис. канд. тех. наук. – КНУТД. – К., –2003. – 22 с.
4. Зурабян К. М., Байдакова Л. И. Отделка кож. – М.: Легкая и пищевая промышленность, – 1984. – 184 с.