

ФОРМУВАННЯ СПОЖИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НІТРОЦЕЛЮЛОЗНОГО ПОКРИТТЯ НАТУРАЛЬНОЇ ШКІРИ З ВИКОРИСТАННЯМ АЛКІЛКАРБОКСИЕТАНОЛАМІНІВ

Розроблена композиція для покривного фарбування натуральної шкіри на основі нітроцелюлозного плівкоутворювача, що включає водонерозчинний металокомплексний барвник і пластифікатор алкілкарбокситаноламін суміші синтетичних жирних кислот фракції C_7-C_9 чи природних нафтових кислот газової фракції. Встановлено раціональний склад композиції для покривного фарбування, якому відповідає адгезія покриття до шкіри у мокрому стані 180-210 г/см і його стійкість до мокрого тертя 1400-1700 обертів. Запропонована композиція може бути використана у шкіряному виробництві для оздоблення шкіри, в технологіях хімічного чищення для відновлення виробів із натуральної шкіри з плівковим покриттям.

Тривала експлуатація виробів із шкіри призводить до необхідності відновлення їх зовнішнього вигляду [1]. Для виробів виготовлених із шкіри з плівковим покриттям основною проблемою є його відновлення, частково або повністю зруйнованого після експлуатації та хімічного чищення під дією розчинників [2-4]. Відновлення плівкового покриття у більшості випадків проводять з використанням водних дисперсій полімерів та водорозчинних барвників, що вимагають проведення закріплення. Верхній закріплюючий шар визначає зовнішній вигляд та підвищує стійкість покриття до механічного пошкодження та впливу зовнішнього середовища [2]. Серед існуючих полімерних плівкоутворювальних матеріалів [5], що використовуються для створення покриття на шкірі, найбільші експлуатаційні властивості забезпечують поліуретанові і нітроцелюлозні, причому нітроцелюлозні плівкоутворювачі відзначаються суттєво меншою вартістю.

Покривні композиції, що використовуються в технології шкіряного виробництва, є багатокомпонентними і під час розробки їх складів необхідно враховувати як фізико-хімічні властивості окремих складових, так і їх сумісність та можливі взаємодії між ними. Особливо важливим є врахування сумісності барвника з плівкоутворювачем, використання розчинників і розріджувачів, в яких добре розчиняються компоненти і зберігаються необхідні колоїдно-хімічні характеристики для формування покриттів з високими споживними та іншими експлуатаційними властивостями.

Відомі композиції для покривного фарбування натуральної шкіри [6, 7] утворюють покриття значної товщини за рахунок сумарного вмісту нітроемалі та нітролаку, що закриває натуральний гриф лицьової поверхні шкіри, надає виробу пластмасоподібного вигляду і знижує адгезію покривної плівки до шкіри [6]; схильне до старіння через безпосередню міграцію пластифікаторів лаку нітроцелюлози чи емульсії бавовняного колоксиліну в товщу шкіри. При цьому знижується якість покриття, що проявляється в зниженні адгезії покривної плівки до шкіри, стійкості покриття до багаторазового згинання, а також до сухого і мокрого тертя [7]. В зв'язку з цим доцільним є створення композиції для покривного фарбування натуральної шкіри, яка забезпечувала б підвищення якості покриття за зовнішнім виглядом, міцністю та зносостійкістю.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом дослідження є плівкове покриття сформоване композицією для покривного фарбування на натуральній шкірі хромового дублення, що містить плівкоутворювач, металокомплексний водонерозчинний барвник і пластифікатор. Як плівкоутворювач використано нітроцелюлозу у вигляді нітролаку НЦ-573 (ТУ 6-10-870-76) і емульсією 2 роду бавовняного колоксиліну (лак Е-НЦ-5183) [8, 9] з вмістом нелетких речовин відповідно 21,7 і 17,3 %.

Металокомплексним барвником вибрано азобарвник полігексаметиленгуанідін- β -нафтолсульфанілову кислоту хлориду кобальту [10], що являє собою тверду органічну речовину коричневого кольору.

Як пластифікатор використано алкілкарбокситаноламіни (АКЕА) синтетичних жирних кислот фракції C_7-C_9 і природних нафтових кислот газової фракції



де R – аліфатичний чи нафтовий радикал, який може містити п'яти- чи шестичленні цикли. Вони проявляють поверхневоактивні властивості, підвищують міцність, еластичність та розширюють температурний інтервал високоеластичності [11, 12].

Розчинником слугував етилацетат (ГОСТ 8981-78), а розріджувачем – етиловий спирт технічний (ГОСТ 17299-78).

Зразки одягової шкіри хромового дублення з козлини розміром 150×200 мм і товщиною 0,9 мм з акриловим покриттям перед нанесенням нітроцелюлозного покриття оброблялись сумішшю розчинників

трихлоретилену і чотирьохлористого вуглецю у співвідношенні 1:1. Від розчинника звільнялись протягом 2 год за температури 25-29 °С [9]. Після цього наносили розроблене покриття на основі нітроцелюлози.

Предметом дослідження є показники споживних властивостей плівкового покриття, утвореного композицією для фарбування натуральної шкіри. Властивості плівкового покриття, отриманого з використанням розробленої композиції, що включають показники адгезії покриття до шкіри, його стійкості до багаторазового згинання та до тертя в сухому і мокрому стані, досліджували за стандартними методиками [13-18]. Похибка показників споживних властивостей покриття не перебільшувала 10 %.

Композицію готували наступним чином. До реактору з мішалкою заливали етилацетат і під час перемішування послідовно додавали азобарвник полігексаметиленгуанідін- β -нафтолсульфанілову кислоту хлориду кобальту, спирт етиловий, відповідний АКЕА і нітролак НЦ-573 чи лак Е-НЦ-5183; перемішування продовжували протягом 30-40 хв. після завантаження останнього інгредієнту. Завершення процесу синтезу композиції контролювали за стабільною в'язкістю.

Отримані композиції наносили на лицьову поверхню підготовлених зразків одягової плюшевою шкіри щіткою у взаємоперпендикулярних напрямках з проміжним сушінням за температури 20-28 °С протягом 10-15 хв. до повної покривності. Залишки розчинника видалялись за температури 65±°С протягом 1 год.

Постановка завдання

Метою роботи є розробка композиції для покривного фарбування натуральної шкіри, яка забезпечила б підвищення адгезії, стійкості покриття до багаторазового згинання, а також до сухого і мокрого тертя.

Результати та їх обговорення

В процесі роботи виготовлено 11 композицій для покривного фарбування різного хімічного складу і досліджено комплекс споживних властивостей одержаних покриттів на лицьовому боці козлини. Склади композицій подано в таблиці 1. Як видно з наведених даних 6 варіантів композицій виготовлено на основі нітролаку НЦ-573, а інші – на основі лаку Е-НЦ-5183. В 10 композиціях використано пластифікатор АКЕА суміші синтетичних жирних кислот фракції C_7-C_9 , а в одній композиції – пластифікатор АКЕА природних нафтових кислот газової фракції. Вміст інгредієнтів змінювали в межах, мас. %: азобарвника 8-24, нітролаку НЦ-573 – 8-24, лак Е-НЦ-5183 – 17-29, АКЕА – 5-14,5.

Таблиця 1 – Варіанти композиції для оздоблення натуральної шкіри

Інгредієнт композиції	Витрата інгредієнту, мас. %, за варіантами композиції										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Полігексаметиленгуанідін- β -нафтолсульфанілова кислота хлориду кобальту	12	16	20	8	24	12	16	20	8	24	16
нітролак НЦ-573	12	16	20	8	24	–	–	–	–	–	16
лак Е-НЦ-5183	–	–	–	–	–	20	22,5	25	17	29	–
етилацетат	64	52	40	76	27,5	52	41	32	62	20	52
етиловий спирт	7	8,5	10	5,5	12	6	9	10	4,5	12,5	8,5
АКЕА фракції C_7-C_9	5	7,5	10	2,5	12,5	10	11,5	13	8,5	14,5	–
АКЕА газової фракції	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	7,5

Інгредієнт композиції	Витрата інгредієнту, мас. %, за варіантами композиції										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Полігексаметиленгуанідін- β -нафтолсульфанілова кислота хлориду кобальту	14	18,5	23	9	27,5	14,0	18,5	23,0	9,0	27,5	18,5
нітролак НЦ-573	14	18,5	23	9	27,5	–	–	–	–	–	18,5
лак Е-НЦ-5183	–	–	–	–	–	26,0	28,0	30,0	23,0	33,0	–
етилацетат	64	52	40	76	27,5	52	41,0	32,0	62	20,5	52
етиловий спирт	7	8,5	10	5,5	12,0	6	9,0	10,0	4,5	12,5	8,5
АКЕА фракції C_7-C_9	1,0	2,5	4	0,5	5,5	2,0	3,5	5,0	1,5	6,5	–
АКЕА газової фракції	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,5
АКЕА, % від маси полімеру	7,0	13,5	16,0	5,5	20,0	7,7	12,5	16,7	6,5	19,7	13,5

Результати дослідження споживних властивостей наведено в таблиці 2. Як видно з наведеної таблиці уведення в композицію для покривного фарбування АКЕА супроводиться підвищенням еластичності, що виражається зростанням стійкості до багаторазового згинання і тертя. При цьому

зростання вмісту АКЕА понад 13 % призводить до появи липкості покриття шкіри, що знижує її якість. Крім того АКЕА підвищує пластифікацію лаку на основі розчину нітроцелюлози і емульсії бавовняного колоксиліну, а також стабілізує покриття композицію протягом тривалого часу, що проявляється в зберіганні набутих властивостей протягом тривалого часу.

Таблиця 2 – Результати дослідження показників споживних властивостей покриття натуральної шкіри

Показники споживних властивостей покриття	Варіанти композиції											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11		
покритва здатність, г/м ²	145	132	118	205	96	127	115	100	220	Композиція не утворюється	130	
товщина, мг/дм ²	26	24	22	35	18	27	22	19	37		24	
адгезія, г/см, до шкіри:												
– сухої	340	365	390	230	395	368	390	410	215		405	
– мокрої	165	180	210	110	220	170	192	220	105		215	
стійкість до багаторазового згинання, бали	4	4	4	3	3	4	4	4	3	4		
стійкість до тертя, оберти:												
– сухого	1350	1500	1700	900	1800	1200	1400	1600	800	1600		
– мокрого	350	400	450	300	450	300	350	350	250	450		

Вищезазначені ефекти зумовлені взаємодією АКЕА з нітроцелюлозою та бавовняним колоксиліном, адже він надійно фіксується у покритті й не схильний до міграції в шкіру. Зменшення вмісту АКЕА в покриттій композиції до 5 % і нижче є недостатнім для рівномірного його розподілу як пластифікуючого та стабілізуючого інгредієнту у розчині нітроцелюлози чи емульсії колоксиліну, що не дозволяє досягти бажаного ефекту підвищення якості.

Варіанти композиції для покриття фарбування 1-3 (склад 1), 6-8 (склад 2) і 11, де композиції 1 пластифікована АКЕА гасової фракції, дають змогу одержати покриття на лицьовій поверхні шкіри з підвищеними споживними характеристиками. Інтервали значення, мас. %: металокомплексного азобарвника – 12-20, нітролаку НЦ-573 – 12-20, лаку НЦ-5183 – 20-25, АКЕА – 5-10 для складу 1 і 10-13 для складу 2, етилацетату та етилового спирту відповідно в складах 1 і 2 – 40-64 та 7-10 і 32-52 та 6-10 указують на раціональні межі використання запропонованих покриттєвих композицій. Зменшення масової частки етилацетату та етилового спирту приводить до зниження стійкості покриття до багаторазового згинання – варіант 5. Зниження азобарвника, пластифікатора і нітролаку чи емульсії у варіантах 4 та 9 від раціонального співвідношення призвело до зниження у 1,5-2,0 рази покриттєвої здатності, що проявилось у зростанні витрати композиції у 1,4-1,6 рази, зниження адгезії покриття та його стійкості до тертя в сухому і мокрому стані, а також стійкості покриття натуральної шкіри до багаторазового згинання. Через низький вміст органічних розчинників у варіанті 10 композиція взагалі не утворюється.

Таким чином, внаслідок аналізу складу і властивостей розробленої композиції для покриття фарбування можна вважати раціональними межами наступні, мас. %, відповідно для складу 1 і 2:

металокомплексний барвник – 18-20 (для обох);
нітролак НЦ-573 – 18-20 чи
лак Е-НЦ-5183 – 23,5-25,0;
етилацетат – 40-46 і 32-37;
етильовий спирт – 9-10 (для обох);
алкілкарбокситаноламін – 2,5-4,0 і 3,5-5,0.

Висновки

1. Розроблена композиція для покриття фарбування натуральної шкіри на основі нітроцелюлозного плівкоутворювача, що включає водонерозчинний металокомплексний барвник і пластифікатор алкілкарбокситаноламін суміші синтетичних жирних кислот фракції С₇-С₉ чи природних нафтенних кислот гасової фракції.

2. Використання у складі нітроцелюлозної композиції для покриття фарбування пластифікатору алкілкарбокситаноламіну забезпечує отримання покриттів на лицьовому боці натуральної шкіри з підвищеними споживними показниками адгезії, стійкості покриття до багаторазового згинання, а також до сухого і мокрого тертя.

3. Встановлено раціональний склад композиції для покриття фарбування, якому відповідає адгезія покриття до шкіри у мокрому стані 180-210 г/см і його стійкість до мокрого тертя 1400-1700 обертів, що задовольняє вимоги міжнародного стандарту.

4. Запропонована композиція може бути використана у шкіряному виробництві для оздоблення шкіри, в технологіях хімічного чищення для відновлення виробів із натуральної шкіри з плівковим покриттям.

Література

1. Перспективы повышения качества химчистки изделий из кожи, окрашенной активными красителями : [Электронный ресурс] / [В. А. Канбай, И. В. Булгаков, Л. И. Золина, Л. И. Чичварина] // Сервис XXI век. – 2005. – №1. Режим доступа к статье : <http://www.astrabalservice.ru/articles/ludmila/chichvarina.htm>.
2. Инструкция по обработке одежды из натуральной кожи с пленочным покрытием / Министерство бытового обслуживания населения РСФСР. – М. : ЦНИИБЫТ, 1988. – 25 с.
3. Актуальные проблемы чистки изделий из кожи и меха : [Электронный ресурс] / Л. Чистякова // СХиП. – 1999. – № 1. Режим доступа к статье: <http://astrabalservice.ru/astrabalservice/koja1-problems.htm>.
4. Обработка изделий из натуральной кожи с пленочным покрытием : [Электронный ресурс] / Т. Баланова // СХиП. – 2002. – №6. Режим доступа к статье : <http://www.astrabalservice.ru/articles/balanova/balanova.htm>.
5. Данилкович А. Г. Оздоблювальні процеси й операції виробництва шкіри та хутра / Данилкович А. Г. : ДАЛПУ. – К., 1996. – К., 1996. – 168 с. ; Деп. в УкрІНТЕІ 11.11.96, № 195-Ук96.
6. А.с. 1437376 СРСР, МКІ⁴ С 09 D 3/16, С 14 С 11/00. Состав для отделки натуральной и синтетической кожи / [Л. М. Колесникова, Л. И. Боброва, Н. А. Пашкова, Л. П. Посысаева (СССР)]. – № 4122891/23-05 ; заявл. 24.09.86 ; опубл. 15.11.88, Бюл. № 42.
7. Пат. 2029774 РФ, МПК⁶ С09В45/16, С09В67/36, D06P3/32. Состав для крашения натуральной кожи / [Муфуртов Л. И., Артемьева З. К., Солодова К. В., Лысков С. Ю.] ; заявитель и патентообладатель Чебоксарское объединение «Химпрм». – № 5040592/05 ; заявл. 29.04.1992 ; опубл. 27.02.1995.
8. Справочник кожевника (Сырье и материалы) / [Афанасьева Р. Я., Афонская Н. С., Беренштейн М. М. и др.] ; под ред. проф. К. М. Зурабяна. – М. : Легая и пищев. пром-сть, 1984. – 383, [1] с
9. Данилкович А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посібник / Данилкович А. Г., Мокроусова О. А., Охмат О. А. ; під ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2009. – 580 с.
10. Попова Е. Н. Синтез азокрасителей на основе полигексаметиленгуанидина / Е. Н. Попова, О. Э. Кошелева // Весник ДИТУД. – 2001. – № 1.
11. Касьян Э. Е. Модификация полиакрилатов алкилкарбокситаноламином / Е. Э. Касьян, А. Г. Данилкович, А. А. Цимбаленко // Изв. вузов. Технол. легкой пром-сти. – 1987. – № 6. – С.78-80.
12. Касьян Э. Е. Колориметрические исследования модифицированных полиакрилатов / Е. Э. Касьян, А. Г. Данилкович, В. А. Виленский // Изв. вузов. Технол. легкой пром-сти. – 1989. – № 4. – С 59-62.
13. Кожа. Правила приемки. Методы отбора проб : ГОСТ 938.0-75. – [Чинний від 1977-01-01]. – М. : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 59 с. – (Міждержавний стандарт).
14. Кожа. Метод подготовки образцов к физико-механическим испытаниям : ГОСТ 938.12-70. – [Чинний від 1971-01-01]. – М. : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 3 с. – (Міждержавний стандарт).
15. Кожа. Метод кондиционирования пробы : ГОСТ 938.14-70. – [Чинний від 1971-01-07]. – М. : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 5 с. – (Міждержавний стандарт).
16. Кожа. Метод определения толщины покрывной пленки : ГОСТ 938.9-69. – [Чинний від 1970-01-01]. – М. : ИПК Издательство стандартов. – 3 с. (Міждержавний стандарт).
17. Кожа. Метод испытания устойчивости окраски кож к сухому и мокрому трению : ГОСТ 938.29-77. – [Чинний від 1978-01-07]. М. : ИПК Издательство стандартов. – 3 с. (Міждержавний стандарт).
18. Кожа. Метод определения адгезии покрытия : ГОСТ ИСО 11644-2002. – [Чинний від 2003-01-07]. – М. : ИПК Издательство стандартов. – 9 с. (Міждержавний стандарт).

ПИТАННЯ

1. Чому у патенті обрані саме АКЕА (як пластифікатор)? На відміну від дібутилфталату, він є активним пластифікатором (взаємодіє з колагеном та іншими інгредієнтами шкіри) і тому не буде мігрувати у шкіру.
2. Як досліджували пластифікацію та стабілізацію лаку та за яких умов? Пластифікаційні й стабілізаційні властивості АКЕА досліджені в роботах Е. Є. Касяна (його кандидатська дисертація).
3. На який яку саме шкіру (вид сировини, вид шкіри, призначення, спосіб дублення, фарбування) нанесено плівкове покриття. Еластична шкіра хромового дублення для одягу, отримана із шкур кіз.
4. У табл 2. варіант 4, за рахунок чого утворилася товщина плівкового покриття 35, якщо мас. % ніролака -8 . В даному складі для покривного фарбування низький вміст металокомплексного барвника і,

відповідно, він має низьку покривну здатність, тому для надання покриттю рівномірного забарвлення необхідно багаторазово наносити його з наступним проміжним підсушуванням до утворення плівки указаної товщини.