

УДК 675.046-83

С.М.КЕРНЕР, канд.техн.наук, генеральний директор ЗАТ «ВОЗКО», лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки

## Конкурентоспроможні поліфункціональні шкіряні матеріали

Приведены результаты оценки эффективности кожевенных материалов с натуральной и шлифованной лицевой поверхностью анилиновой и эмульсионной отделки полифункциональными отделочными материалами и композициями. Показана эффективность инновационных технологий отделки, позволяющих формировать на кожевенных материалах покрытия с высокими показателями качества.

**Ключевые слова:** кожевенные материалы, эмульсионная отделка.

Results of an estimation of efficiency of leather materials with natural and planished front face of aniline finishing and emulsive finishing of leather by multifunctional materials and compositions showed. Efficiency of innovative finishing technologies, which allowed formations of covering on leather with high figures of merit, is demonstrated.

**Keywords:** leather materials, emulsive finishing

Одним з найважливіших процесів створення якісного і конкурентоспроможного асортименту натуральних шкір є їх оздоблення, головним чином, покривне фарбування, що зумовлює не лише гарний зовнішній вигляд, а й добрі споживчі властивості шкіряних матеріалів та виробів (насамперед, їхні експлуатаційні характеристики й комфортність використання).

Покривне фарбування – основний засіб для одержання якісного колірнього тону, що значною мірою визначає асортимент шкіри. Тому воно частіше за інші операції шкіряного виробництва піддається змінам. Чим ширше асортимент шкір, що випускаються, тим вищі техніко-економічні показники роботи шкіряного заводу. Раціональне використання шкіряної сировини, відбір та сортування голени і напівфабрикату в ході технологічного процесу дає змогу оздоблювати шкіри найефективнішими способами [1-3].

Конкурентоспроможність шкіряних товарів на ринку відповідним чином характеризує прибутковість їх виробника, оскільки підвищення конкурентоспроможності означає зростання попиту і обсягів виробництва. Основні чинники конкурентоспроможності – якість та вартість виробів визначаються у процесі виробництва і реалізації. Тому конкурентоспроможність продукції має закладатися ще на стадії проектування її.

На сьогодні, згідно з тенденціями моди, найбільшим попитом користуються м'які шкіри для верху взуття з природною лицевою поверхнею, з досить обмеженою товщиною покриття і натуральною мереживкою. Такі шкіри можна виробляти з напівфабрикату високої якості, що має мінімальну кількість дефектів. При такому оздобленні лицева поверхня зберігає властиву їй природну мереживку, характерну для даного виду шкіри. У багатьох випадках лицеву поверхню необхідно шліфувати, оскільки лише одним покривним фарбуванням не завжди можна усунути повністю всі дефекти.

Це дає змогу поліпшити зовнішній вигляд шкір із напівфабрикату, що має дефекти лицевої поверхні, підвищити їх якість і сортність, поліпшити використання шкіри під час розкроювання [4, 5].

На жаль, застосування традиційних оздоблювальних матеріалів і чинних технологій оздоблення не завжди дає можливість отримати високі й стабільні показники якості покриття щодо шкіри та регулювати їх залежно від стану лицевої поверхні шкіряного напівфабрикату та призначення готової продукції. Окрім того, дані технології є матеріало- і трудомісткими, а також не мають екологічного спрямування.

Створені на базі інноваційних технологій оздоблення шкір поліфункціональні шкіряні матеріали [6-10] передбачають застосування принципово нових поліфункціональних оздоблювальних матеріалів і композицій, внаслідок чого удається істотно покращити властивості шкіряних матеріалів і виробів. Зокрема, це технології анілінового та емульсійного оздоблення шкір з натуральною та шліфованою лицевою поверхнею з використанням структурно зафарбованих поліуретанів і акрилоуретанових композицій з підвищеними адгезійними властивостями.

Метою даної роботи є оцінювання ефективності нових поліфункціональних шкіряних матеріалів нового покоління, отриманих на основі інноваційних екологічно орієнтованих, ресурсозберігаючих і маловідходних технологій оздоблення шкір.

Для отримання шкіряних матеріалів анілінового оздоблення запропоновано двошарове покриття товщиною 10...15 мкм, що складається з нижнього більш м'якого поліуретано-казеїнового і верхнього твердішого поліуретано-нітроцелюлозного шарів [6, 9]. Товстий нижній шар (товщиною близько 10 мкм) забезпечує покриттю високу адгезію і необхідні фізико-механічні та гігієнічні показники, а верхній шар дає змогу отримати покриття з високими показниками термостійкості, стійкості проти сухого та мокрого тертя, багаторазового вигину і забезпечує необхідні естетичні властивості. Як основний плівкоутворювач для формування анілінового покриття використовують дисперсії структурно зафарбованих поліуретанів (СЗП), що отримані завдяки диспергуванню продуктів синтезу на основі толуїлендіізоціанату, олігоефіру та подовжувачів діаміну разом з азобарвниками [10].

Технологія анілінового оздоблення дисперсіями СЗП полягає у нанесенні на покривному агрегаті забарвленої покривної композиції розпиленням з наступним підсушуванням на тому ж самому агрегаті, наступному пресуванні на валковому пресі, нанесенні забарвленої закріплювальної композиції з підсушуванням і повторному пресуванні на валковому пресі.

Таку інноваційну технологію використовують на шкіряному підприємстві АТ «Чинбар» (табл. 1).

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

ТАБЛИЦЯ 1 – Параметри анілінового оздоблення

| № п/п | Операція   | Устаткування  | 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) | -                         |

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» [11], а розроблені анілінові покриття за своїми фізико-механічними, експлуатаційними і гігієнічними характеристиками не поступаються покриттям, отриманим за чинною технологією (табл. 2).

Сортність цих шкір на 0,3...0,4 % перевищує сортність шкір анілінового оздоблення, отриманих за попередньо діючою технологією, за рахунок меншої кількості дефектів, що виявляються на поверхній готової шкіри.

Використання в покривних композиціях дисперсій СЗП дає змогу сформуванню анілінові покриття із значно вищими експлуатаційними характеристиками, порівняно з покриттями, отриманими за попередньо діючою технологією. Зокрема, адгезія покриття щодо сухої шкіри підвищується на 44...51 %, а щодо мокрої на 35...42 %. Розроблені покриття мають добрі гігієнічні властивості (зокрема, їхня паропроникність зростає на 14...19 %, а повітропроникність на 18...20 %).

Під час розроблення технологій емульсійного оздоблення враховано стан напівфабрикату (натуральна чи шліфована лицьова поверхня), а також колір забарвлення покриття. Ці чинники зумовлюють витрату і кратність нанесення шарів покривної фарби, тобто товщину покриття. Технологія емульсійного оздоблення шкір модифікованими акриловими композиціями (МАК) передбачає формування середнього і останнього шарів покриття [7, 9]. Покривне фарбування шліфованих шкір передбачає попереднє нанесення просочувального ґрунту для підвищення адгезійного зв'язку покриття зі шкірою та наступне двошарове оздоблення за схемою лицьових шкір.

На шкіри наносять модифіковану акрилову композицію розпиленням на агрегаті МАП у декілька прийомів з проміжним підсушуванням. Потім шкіри пресують, після чого на лицьову поверхню також розпиленням на тому ж самому устаткуванні наносять завершальну композицію у два прийоми з проміжними підсушуваннями і завершальним пресуванням. Модифіковані акрилові композиції містять емульсію поліакрилату, пігментну пасту, модифіковані колагенові продукти, воскову емульсію і воду. Для формування останнього шару емульсійного покриття на напівфабрикаті зі шліфованою лицьовою поверхнею, а також для шкір з підвищеною стійкістю проти мокрого тертя використовують акрило-нітроцелюлозну композицію АНЦ [9]. Схема оздоблення шкір залишається без змін, лише останній шар покриття наносять у два прийоми з використанням АНЦ-композиції з витратою 80 г/м<sup>2</sup>.

Ефективність шкір емульсійного оздоблення з використанням модифікованих акрилових композицій підтверджується тим, що показники якості даних шкір відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття». Фізико-механічні, експлуатаційні та

гігієнічні показники емульсійних покриттів за розробленою технологією не поступаються показникам покриття, отриманого за стандартною технологією (див. табл. 3).

Використання у складі оздоблювальних композицій колагенових продуктів дає змогу значно підвищити адгезію покриття до сухої та мокрої шкіри, стійкість проти багаторазового вигину та мокрого тертя, не погіршуючи при цьому показника відносної жорсткості. Зростання адгезії можливе за рахунок покращання спорідненості компонентів покривної плівки до колагену дерми, утворення додаткових зв'язків між спорідненими структурами колагену дерми та колагенових продуктів, а також за рахунок кращого проникання покривної композиції у товщу лицьового шару шкіри.

Оздоблення шкір зі шліфованою лицьовою поверхнею покривними композиціями модифікованих поліакрилатів МАК-Ш (табл. 3) дає змогу значно підвищити адгезійну міцність між поверхневими шарами дерми та полімерного покриття, як завдяки активації лицьової поверхні шкіряного напівфабрикату шліфуванням, так і покращання адгезійної взаємодії внаслідок використання колагенових продуктів у складі покриття, що дає змогу зміцнити розпушений лицьовий шар шкіряного напівфабрикату та створити в його товщі майже гомогенну структуру, яка включає пучки колагенових волокон дерми та компактно розташовані між ними агломерати колагенових продуктів; а також надати цій структурі додаткову кількість реакційноздатних центрів, здатних забезпечити міцний довгостроковий контакт поверхонь покриття і шкіри, що є кінче необхідним для забезпечення ефекту якісного покривного фарбування.

Усе вищесказане підтверджується фактом зростання адгезії шліфованих шкір, порівняно з натуральними, у разі використання для оздоблення обох видів шкір однакового складу покривної композиції у середньому шарі покриття (див.табл. 3).

Присутність у останньому шарі емульсійного покриття нітроцелюлози дає можливість сформуванню покривну плівку з високими показниками термостійкості та стійкості проти мокрого тертя. Водночас середній шар покриття забезпечує йому необхідні експлуатаційні та гігієнічні показники (зокрема, високу адгезію щодо шкіри в сухому і мокрому стані, особливо після динамічних впливів, та стійкість проти вигину).

Слід зазначити, що оздоблені шліфовані шкіри набувають дещо більшої жорсткості внаслідок просочувального ґрунтування, під час якого ущільнюється структура дерми і, насамперед, фіксуються пучки колагенових волокон сосочкового шару. Зростання жорсткості як шкіри в цілому, так і безпосередньо покривної плівки, призводить також до певного зниження стійкості покриття проти багаторазового вигину. Однак, значення цього показника у розроблених варіантах покриття значно більші, ніж у покриття, отриманого за стандартною технологією оздоблення.

ТАБЛИЦЯ 2 – Показники покриття анілінового оздоблення

| Показник   | Технологія анілінового оздоблення |            |                        |                 |
|--|-----------------------------------|------------|------------------------|-----------------|
|  | розроблена для шкір               |            | чинна (АТ<br>“Чинбар”) | ДСТУ<br>2726-94 |
|  | чорних                            | коричневих |                        |                 |
| Адгезія покриття щодо шкіри, Н/м:                          |                                   |            |                        |                 |
| - сухої  | 590                               | 560        | 390                    | -               |
| - мокрої   | 370                               | 350        | 260                    | -               |
| Стійкість покриття:  |                                   |            |                        |                 |
| - проти багаторазового вигину, 10 <sup>3</sup> вигинів     | 92,7                              | 90,4       | 70,7                   | > 3 балів       |
| - проти мокрого тертя, оберти                              | 370                               | 380        | 320                    | >100            |
| Стійкість забарвлення покриття проти мокрого тертя, бали   | 5                                 | 5          | -                      | -               |
| Рівномірність забарвлення покриття, бали                   | 5                                 | 5          | 5                      | -               |
| Паропроникність відносна, %                                | 22,2                              | 21,3       | 18,7                   | -               |
| Повітропроникність, см <sup>3</sup> /(см <sup>2</sup> год) | 42,8                              | 43,6       | 36,4                   | -               |
| Сортність шкіри, %   | 98,8                              | 98,7       | 98,4                   | -               |

ТАБЛИЦЯ 3 – Показники якості емульсійного покриття на шкірі на основі композицій

| Показник  | МАК  |      | МАК-Ш |      | МАУК |      |
|---|------|------|-------|------|------|------|
|   | Р    | Д    | Р     | Д    | Р    | Д    |
| Адгезія покриття щодо шкіри, Н/м:                                       |      |      |       |      |      |      |
| - сухої   | 515  | 355  | 830   | 660  | 485  | 310  |
| - мокрої  | 270  | 180  | 330   | 270  | 305  | 220  |
| Адгезія покриття щодо шкіри після динамічних впливів, Н/м:              |      |      |       |      |      |      |
| - у сухому стані  | 475  | 285  | 665   | 530  | 460  | 255  |
| - у мокрому стані   | 245  | 165  | 285   | 235  | 290  | 190  |
| Стійкість покриття проти багаторазового вигину, 10 <sup>3</sup> вигинів | 47   | 35   | 42    | 33   | 72   | 47   |
| Стійкість покриття проти мокрого тертя, оберти                          | 350  | 210  | 420   | 225  | 300  | 260  |
| Відносна жорсткість шкір за ПЖУ-12М, Н/мм                               | 0,21 | 0,18 | 0,34  | 0,38 | –    | –    |
| Термостійкість покриття, °С   |      |      | 158   | 138  | 142  | 117  |
| Стійкість забарвлення покриття проти мокрого тертя, бали                | –    | –    | –     | –    | 5    | 3    |
| Повітропроникність, см <sup>3</sup> /(см <sup>2</sup> ·год)             | 42,2 | 43,0 | 33,6  | 33,6 | 30,9 | 36,6 |
| Паропроникність відносна, %   | 22,4 | 23,1 | 25,3  | 20,1 | 22,2 | 19,5 |
| Сортність шкіри, %  | 94,7 | 94,3 | 86,45 | 86,3 | 96,6 | 96,1 |

Примітка. Р - розроблена технологія, Д - чинна технологія (ЗАТ «Чинбар», Київ).

Шкіри емульсійного оздоблення із застосуванням модифікованих акрилоуретанових композицій МАУК отримують внаслідок послідовного нанесення розпиленням на покривному агрегаті акрилоуретанової композиції із загальною витратою 180...195 г/м<sup>2</sup> у 2-3 прийоми з проміжним підсушуванням. Закріплення лицьової поверхні виконують нітроцелюлозною емульсією з витратою 50...60 г/м<sup>2</sup> з наступним легким пресуванням. Для шліфованих шкір формування покриття розпочинається з нанесення непігментованого просочувального ґрунту, для чого можна використовувати дисперсії структурно зафарбованих поліуретанів чи композиції модифікованих поліакрилатів [8, 9].

Використання технології емульсійного оздоблення шкір композиціями МАУК дає змогу покращити такі показники якості покриття: адгезію щодо сухої шкіри – майже у 1,5...1,6 раза і щодо мокрої на 38...47%, стійкість проти багаторазового вигину на 59...64 % та проти мокрого тертя на 15 %, термостійкість на 25...27 °С, а паропроникність – на 12...20 % (див.табл. 3).

Показники якості даних шкір відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття», а розроблені покриття за показниками якості не поступаються покриттям, отриманим за попередньо діючою технологією.

### ВИСНОВКИ

Розглянуті шкіряні матеріали з натуральною і шліфованою лицьовою поверхнею анілінового та емульсійного оздоблення шкір з використанням структурно зафарбованих поліуретанів й модифікованих акрилових і акрилоуретанових композицій з підвищеними адгезійними властивостями виготовляють за умов шкіряного підприємства АТ «Чинбар», де підтверджено їхню ефективність. Близько половини виготовлених поліфункціональних шкіряних матеріалів підприємство експортує на європейський ринок.

Застосування інноваційних технологій анілінового й емульсійного оздоблення забезпечують формування на поліфункціональних шкіряних матеріалах високоеластичного анілінового та емульсійного покриття з високою адгезією, рівномірним забарвленням, добрим грифом і високими експлуатаційними та гігієнічними показниками, що відповідають вимогам Держстандарту ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття» та міжнародним стандартам ISO 9001: 2000 і ДСТУ ISO 14001:2006.

Поліфункціональні шкіряні матеріали нового покоління забезпечують підвищення якості готової продукції та її сортності на 0,3...0,4 %, спрощення та скорочення тривалості процесу покривного фарбування у 1,25...1,3 раза, економію хімічних матеріалів завдяки зменшенню витрат їх у 1,65...3,6 рази та поліпшення екологічної безпеки виробництва внаслідок повної відмови від використання шкідливих органічних розчинників, що все загалом забезпечує випуск високоякісної конкурентоспроможної шкіряної продукції.

Поліфункціональні шкіряні матеріали набули широкого застосування у виробництві різноманітних шкіряних товарів та виробів з їх використанням, а саме взуттєвих, галантерейних і одягових виробів, а також у меблевій, автомобільній, авіаційній та медичній сферах. Таким чином, поліфункціональні шкіряні матеріали характеризуються високою якістю та зниженою вартістю, порівняно з аналогічними товарами, що забезпечує їм високу конкурентну здатність і значний попит на споживчому ринку.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Журавський В. А. Технологія шкіри та хутра: підручник / Журавський В. А., Касьян Е. С., Данилюк А. Г. – К.: ВІПОЛ, 1996. – 744 с.
2. Зурабян К. М. Отделка кож / К. М. Зурабян, Л. И. Байдакова. М.: Легк. и пищ. пром-сть, 1984. – 184 с.
3. Дубиновский М. З. Покрывное крашение кож / Дубиновский М. З. М.: Легпромбытиздат, 1985. – 121 с.
4. Касьян Е. Е. Основы технології шкіри та хутра: навчальний посібник / Касьян Е. Е. К.: КДУТД, 2001. – 252 с.
5. Данилюк А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технології та обладнання шкіряного виробництва. К.: Фенікс, 2006. – 340 с.
6. Касьян Е. Е. Технологія анілінового оздоблення шкіряного напівфабрикату структурно зафарбованими поліуретанами [Електронний ресурс] / Е. Е. Касьян, А. В. Сміла, В. І. Ліщук // Технології та дизайн. – 2012. – №1. – режим доступу до журн.: [http://www.nbuv.gov.ua/e-journals/td/2012\\_1/2012-1.html](http://www.nbuv.gov.ua/e-journals/td/2012_1/2012-1.html)
7. Касьян Е. Е. Застосування модифікованих акрилових композицій для оздоблення шкіряного напівфабрикату / Е. Е. Касьян, А. В. Сміла, В. І. Ліщук // Легка промисловість. – 2012. – №1. – С. 35-37.
8. Касьян Е. Е. Технологія оздоблення шкір модифікованими акрилоуретановими композиціями / Е. Е. Касьян, А. В. Сміла, В. І. Ліщук // Вісник ХНУ. – 2012. – №3. – С. 207-211.
9. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових виробів для створення конкурентоспроможних товарів: монографія: в 2 ч. Ч. I / А. Г. Данилюк, В. І. Ліщук, В. П. Плаван, Е. Е. Касьян, О. Г. Жигочий; за ред. А. Г. Данилюка. – К.: Фенікс, 2011. – 438 с.
10. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів: монографія / А. Г. Данилюк, І. М. Грищенко, Е. С. Касьян та ін.; за ред. А. Г. Данилюка. – К.: Фенікс, 2012. – 344 с.
11. Шкіра для верху взуття. Технічні умови. ДСТУ 2726-94. – [Чинний від 1996-01-01]. К.: Держспоживстандарт України, 1995. – 14 с. – (Національний стандарт України).

Одержано 19.04.2013