

Е. Є. КАСЬЯН, *д-р техн. наук, зав. кафедри технології шкіри та хутра,*
В. І. ЛІЦУК, *д-р техн. наук, професор,*
В. А. ДОЛГІХ, *кандидат технічних наук, доцент*
(Київський національний університет технологій та дизайну)

Властивості модифікованих акрилоуретанових композицій для оздоблення шкір

Приведены результаты исследований влияния модификации акрилоуретановых пленкообразователей на их физико-механические и физико-химические свойства. Показано, что модификация акрилоуретанов комплексными соединениями и азокрасителями создает предпосылки получения эффективных пленкообразователей с регулируемыми свойствами.

Ключевые слова: акрилоуретановый полимер, модификация, структурирующий агент, азокраситель.

Results of researches of influence of modification acrylourethanes film-forming materials on their physical-mechanical and physical-chemical properties are presented. It is shown, that modification of acrylourethanes by complex compounds and azo dyes creates preconditions of reception of effective film-forming materials with adjustable properties.

Keywords: acrylourethanes polymer, modification, structure-forming agent, azo dyes.

Створення нових акрилоуретанових композицій, що мають переваги окремих складових, дасть змогу сформувати покриття на шкірі з високими, як у поліуретанів, фізико-механічними і термодинамічними характеристиками, та хорошими, як у поліакрилатів, гігієнічними властивостями [1, 2]. Модифікація акрилоуретанових плівкоутворювачів завдяки структуруванню їх та взаємодії з ароматичними сполуками дасть можливість отримати нові плівкоутворювачі з необхідними технологічними показниками [3].

У роботі [4] наведено обґрунтування розроблення і отримання спеціальних полімерів з адгезійними властивостями, у тому числі й за схемами модифікації поліакрилоуретанів, які передбачають введення у систему певного структуриуючого агента і модифікатора з численними активними групами таким чином, що структуриуючий агент, як проміжна ланка, забезпечує міцний хімічний зв'язок між поліакрилатом та модифікатором, а кінцеві групи в полімері, привнесені модифікатором, сприяють підвищенню реакційної здатності макромолекули, тобто збільшення густини міжфазних хімічних зв'язків.

Об'єкти та методи дослідження

Для дослідження модифікації акрилоуретанових плівкоутворювачів вибрано емульсію Німавел-26, що містить активні функціональні групи, зокрема карбоксильні. Користуючись теоретичними відомостями про те, що хромові й титанові комплекси утворюють подвійні зв'язки в дермі, запропоновано гіпотезу про можливість утворення таких зв'язків із функціональними групами плівкоутворювача та барвника. Досліджувані полімерні композиції містили, окрім акрилоуретанового плівкоутворювача, азобарвники барвахром коричневий Ж (БКЖ) та аніонний темно-зелений (АТЗ) [5], додані в еквімолярному співвідношенні з атомами металу-комплексуютьовача основного сульфату хрому ОСХ та сульфатотитанілату амонію СТА.

В роботі досліджено фізико-механічні та фізико-хімічні властивості акрилоуретанових композицій.

Постановка завдання

Проведена модифікація акрилоуретану комплексними сполуками ОСХ і СТА окремо та у поєднанні з азобарвниками здатна надати нових властивостей плівкоутворювачам, зокрема адгезійних, внаслідок створення та активації нових центрів виникнення адгезійного зв'язку, що характеризує придатність модифікованих плівкоутворювачів для оздоблення шкіряного напівфабрикату та розширює сферу їх використання.

Результати та обговорення їх

Додавання структуриуючих агентів в покриттєву композицію помітно впливає на фізико-механічні властивості полімерних плівок, причому їх вплив є індивідуальним. Структуриуючі агенти (комплексні сполуки хрому й титану) спричиняють помітний вплив на акрилоуретановий плівкоутворювач Німавел-26 (рис. 1).

У цих системах максимальні значення межі міцності при розриві та видовження при розтягуванні мають плівки з вмістом ОСХ–0,5 %. У присутності солі титану видовження при розтягуванні дещо зростає, а межа міцності має максимальне значення за вмісту 1 % СТА.

Присутність у модифікованих плівкоутворювачах азобарвників призводить до подальших змін фізико-механічних властивостей структурованих полімерних плівок (рис. 2).

Вплив барвника під час модифікації акрилоуретанового полімера можна охарактеризувати як поєднання двох протилежних чинників впливу: ефекту зміцнення, внаслідок модифікації комплексними сполуками ОСХ і СТА та азобарвниками, що виявляється у зростанні показників міцності й еластичності до певної межі, та подальшого розпушення, а точніше формування більш пористої структури модифікованого полімера ароматичною структурою азобарвника за надмірного його вмісту в полімері.

Природа структуриуючого агента відіграє вирішальну роль у формуванні фізико-механічних властивостей акрилоуретанової композиції, хоча й природа азобарвника також чинить певний вплив на зміну їх. Кращий ефект модифікації виявляється у разі використання ОСХ в межах 0,25...0,75 %. Продукт СТА виявляє оптимальний вплив за витрати 0,75...1,25 %, причому в даному випадку полімерні плівки формуються еластичнішими з більшим видовженням за міцності, майже рівній міцності плівок, структурованих ОСХ.

Дія води на модифіковані полімерні плівки залежить від природи і вмісту структуриуючих агентів (рис. 3).

Присутність у полімері продуктів ОСХ чи СТА спричиняє спочатку різке зниження набухання плівок з чітко вираженим мінімумом набухання за вмісту структуриуючого агента 0,25...0,5 %, а далі ступінь набухання поступово зростає, хоча у випадку з ОСХ виявляється значно більше зростання даного показника.

Присутність азобарвників у системі «Німавел-26 – структуриуючий агент» не змінює характер набухання плівок, хоча при цьому абсолютні значення даного показника дещо вищі, особливо у разі використання агента СТА і барвника АТЗ, що має більшу молекулярну масу, порівняно з БКЖ.

Зростання ступеня набухання модифікованих плівок пояснюється підвищенням їх гідрофільності внаслідок збільшення у структурі полімеру числа гідрофільних груп, привнесених барвниковою складовою та комплексами хрому й титану.

В акрилоуретановому полімері Німавел-26, що характеризується значно вищим модулем еластичності, порівняно з поліакрилатами (наприклад, МБМ-3), утворюються компактніші зшивки структури, і завдяки цьому полімерні плівки мають вищу стійкість проти дії води, що й відображається відповідними експериментальними даними.

Природа структуриуючого агента впливає також і на водостійкість модифікованих полімерних плівок. Акрилоуретанові плівки, модифіковані ОСХ, порівняно з плівками, отриманими з чистою плівкоутворювача, характеризуються кращою стійкістю проти дії води, тобто, зменшення кількості водовимиваних речовин із системи (рис. 3,б). Так, за вмісту в полімері близько 0,5 % ОСХ кількість водовимиваних речовин зменшується на 50 %, а за вмісту ОСХ майже 1 % – більше, ніж удвічі (з 14 % до 6,8 %).

У разі додавання БКЖ в систему спостерігається подальше зменшення кількості водовимиваних речовин, що свідчить про виникнення додаткових взаємодій між активними групами полімеру, структуриуючого агента і барвника. Так, у присутності агента СТА кількість водовимиваних речовин мінімальна за вмісту його 0,25 %. Схожа ситуація виникає й під час додаткового введення БКЖ в дану систему, проте у цьому разі мінімум – за вмісту СТА 0,5 %.

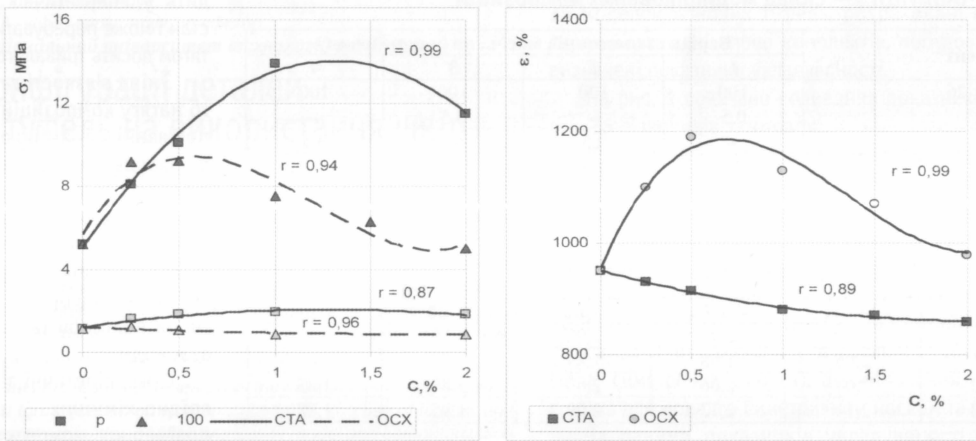


Рис. 1 – Вплив природи структуриуючого агента на фізико-механічні показники полімерних плівок: $p - \sigma_p$, МПа; $100 - \sigma_{100}$, МПа; $\epsilon - \epsilon_p$, %

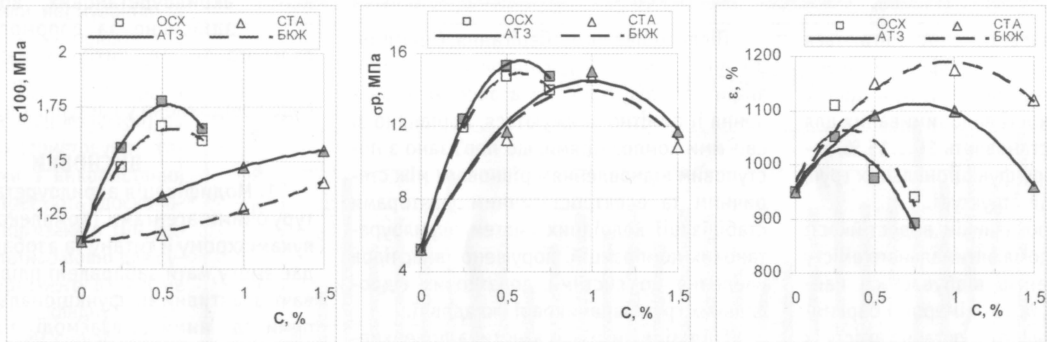


Рис. 2 – Вплив природи структуриуючого агента та азобарвника на фізико-механічні показники полімерних плівок: $a - \sigma_{100}$, МПа; $b - \sigma_p$, МПа; $c - \epsilon_p$, %

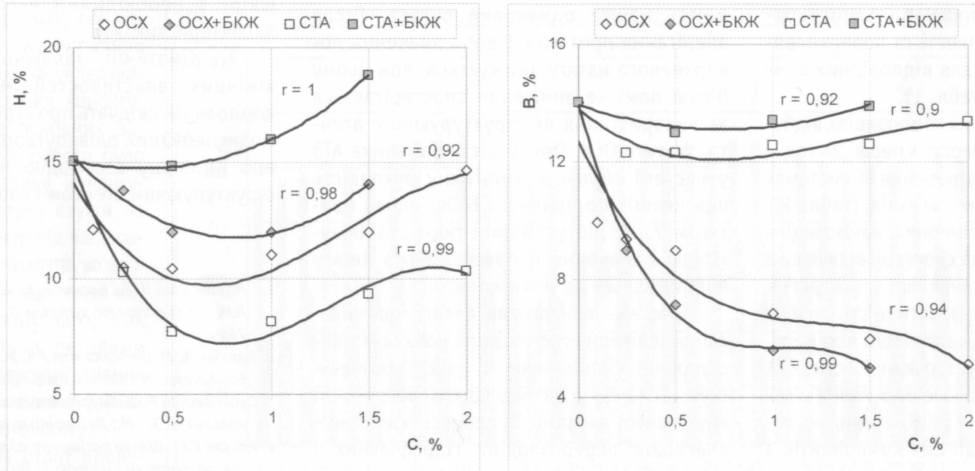


Рис. 3 – Вплив природи і вмісту структуриуючого агента на гідрофільність полімерних плівок: $a -$ набухання; $b -$ вимивання водою

ТАБЛИЦЯ 1 – Склад модифікованих композицій

| Компонент | Варіант композиції, мас.ч., на суху речовину | | | |
|------------|--|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Німавел-26 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ОСХ | 0,5 | – | 0,5 | – |
| СТА | – | 0,5 | – | 0,5 |
| БКЖ | 0,5 | 0,5 | – | – |
| АТЗ | – | – | 0,5 | 0,5 |

ТАБЛИЦЯ 2 – Кінетика в'язкості, 10^{-2} Пз

| № складу | 0 год | 24 год | 4 доби | 7 діб | 9 діб | 30 діб |
|----------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|
| 1 | 1,85 | 2,00 | 1,93 | 1,92 | 1,79 | – |
| 2 | 1,96 | 2,06 | 1,98 | 1,89 | 1,77 | – |
| 3 | 1,93 | 2,07 | 2,06 | 2,03 | 1,89 | 1,85 |
| 4 | 2,03 | 2,14 | 2,12 | 2,09 | 1,95 | 1,88 |

ТАБЛИЦЯ 3 – Кінетика поверхневого натягу, 10^{-3} Н/м

| № складу | 0 год | 1 доба | 4 доби | 7 діб | 9 діб | 30 діб |
|----------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|
| 1 | 47,1 | 42,2 | 46,8 | 45,2 | 47,2 | – |
| 2 | 48,7 | 46,9 | 46,3 | 46,8 | 47,7 | – |
| 3 | 48,3 | 44,4 | 43,3 | 46,4 | 48,2 | 47,1 |
| 4 | 49,5 | 48,2 | 47,9 | 48,1 | 48,8 | 48,1 |

Аналогічні результати спостерігаються за використання для модифікації інших азобарвників, зокрема АТЗ. При цьому відмінності в кількості водовимиваних для різних барвників становлять 10...15 %, залежно від характеру функціональних груп, що містяться в їхній структурі.

Оптимум для показників водостійкості пояснюється тим, що за оптимального вмісту структуруючих агентів відбувається найповніша взаємодія їх з полімером і барвником, а у разі подальшого зростання вмісту їх в полімері незв'язані комплексні сполуки та азобарвники поступово вимиваються. Під час введення значної кількості структуруючих агентів утворюється більш розрихлена структура плівок, що й сприяє зростанню кількості водовимиваних речовин.

Дослідження колоїдно-хімічних властивостей модифікованих композицій акрилоуретану, а саме в'язкості та поверхневого натягу, проводили для відповідних композиційних складів (табл. 1).

У всіх досліджуваних композиціях відбувається зростання в'язкості в перші 24 години, що свідчить про утворення в системах певних фізико-хімічних зв'язків (табл. 2). В модифікованих полімерних композиціях максимальна взаємодія спостерігається вже через 1-2 доби зберігання, що може указувати на значну хімічну активність глобул макромолекул акрилоуретанового полімеру.

Барвник АТЗ і структуруючий агент СТА викликають значно більше зростання в'язкості, порівняно з ОСХ і БКЖ, очевидно, завдяки кращій взаємодії цих компонентів з полімерними ланцюгами. Однак, характер зміни в'язкості у разі зберігання схожий для усіх досліджуваних композицій, і майже не залежить від природи структуруючого агента й азобарвника.

Після тривалого зберігання (протягом 30 днів) в'язкість досліджуваних композицій стабілізується, хоча абсолютні значення її помітно знижуються, порівняно зі свіжими композиціями, що пов'язано з поступовим відновленням рівноваги між стеричним та електростатичним факторами стабілізації колоїдних систем акрилоуретанових композицій, порушеної внаслідок введення до системи додаткових гідрофільних груп барвникової складової.

Слід відмітити, що кінетика поверхневого натягу досліджуваних полімерних композицій також різна і залежить від природи компонентів-модифікаторів (табл. 3). Криві кінетики поверхневого натягу для систем з акрилоуретановим плівкоутворювачем, а саме Німавел-26+ОСХ+БКЖ та Німавел-26+СТА+БКЖ, мають майже однаковий вигляд. Після зберігання протягом 1 доби значення поверхневого натягу знижується, при цьому більш помітне зниження спостерігається за використання як структуруючого агента сполуки ОСХ. Присутність барвника АТЗ у системі збільшує кінетичну рухливість композиції, порівняно з БКЖ, однак протягом 7...9 діб усі композиції стабілізуються, і значення її поверхневого натягу наближається до початкового.

Зростання поверхневої енергії модифікованих полімерних композицій пов'язане з поступовим збільшенням кількості активних груп у системі і, як наслідок, зростанням її внутрішньої енергії. В процесі зберігання внаслідок перерозподілу гідрофільних і гідрофобних ділянок утворених адсорбційних шарів на поверхні глобул полімеру та через фізико-хімічну взаємодію у їхній структурі відбувається зменшення надлишкової потенціальної енергії поверхневого шару

композиції. Тобто система переходить у енергетично стабільніший стан і може перебувати у ньому протягом досить тривалого часу.

Зміна в'язкості та поверхневого натягу композицій кореляційно пов'язані зі зміною рН систем, що характеризує їхню іонну активність. Зростання рН після 7...9 діб зберігання свідчить про зменшення в композиціях числа аніонів, внаслідок їх упродовження у внутрішні адсорбційні шари частинок полімеру та через ймовірні взаємодії.

Отже, кінетичні залежності колоїдно-хімічних властивостей полімерних композицій указують на зміни в структурі модифікованих плівкоутворювачів, а саме на ймовірну взаємодію між полімером, структуруючим агентом та азобарвником. Підтвердження висунутих припущень про ймовірну взаємодію у модифікованих акрилоуретанових композиціях здійснено за допомогою спектрального аналізу вихідних матеріалів та продуктів їх взаємодії, про що додатково буде повідомлено у наступних публікаціях.

ВИСНОВКИ

1. Модифікація акрилоуретанів структуруючими агентами (комплексними сполуками хрому й титану та азобарвниками) дає змогу мати забарвлені плівкоутворювачі з активними функціональними групами, здатними до взаємодії під час формування покриття на шкірі та підвищення його адгезійних властивостей.
2. Структурування акрилоуретанових плівкоутворювачів створює передумови для регулювання фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей полімерів, що забезпечує отримання покриття на шкірі з необхідними експлуатаційними характеристиками.
3. Кінетичні залежності колоїдно-хімічних властивостей модифікованих композицій свідчать про структурні зміни в модифікованих плівкоутворювачах, а саме про ймовірну взаємодію між полімером, структуруючим агентом і азобарвником.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. *Технологія шкіри та хутра*. – К.: ВІПОЛ, 1996. – 744 с.
2. Зурабян К. М. *Отделка кож / К. М. Зурабян, Л. И. Байдакова*. М.: Легк. и швей. пром-сть, 1984. 184 с.
3. Дубиновский М. З. *Покрывное крашение кож / Дубиновский М. З.* М.: Легпромбытиздат, 1985. 121 с.
4. Касьян Е.Е. *Шляхи посилення адгезійної взаємодії між покриттям і шкірою // Вісник КНУТД*. – 2012. – №1. – С. 89-93.
5. Касьян Е. Е. *ІЧ-спектроскопічні дослідження забарвлених поліуретанів // Вісник КНУТД*. 2006. – № 1. – С. 58-65.

Одержано 15.08.2012