

## ПРОБЛЕМА ПОЛПШЕННЯ ГІДРОФОБНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОРСОВОГО ШКІРЯНОГО І ХУТРОВОГО МАТЕРІАЛІВ

А. Г. ДАНИЛКОВИЧ<sup>1</sup>, д. т. н., професор; Н. Б. ХЛЄБНИКОВА<sup>2</sup>, здобувач;

В. І. ЛИЦУК<sup>1</sup>, канд. техн. наук, професор

<sup>1</sup> Київський національний університет технологій та дизайну

<sup>2</sup> Полтавський університет економіки і торгівлі

*Показано, что для улучшения эксплуатационных и потребительских свойств используют композиции на основе кремнийорганических и фосфоро-, фторсодержащих соединений, сложных эфиров полиакриловой кислоты. Общим для них есть минимизация использования ПАВ. Отделка кожевенного велюра и шубной овчины разработанной алкенмалеиновой композицией обеспечивает формирование гидрофобных материалов. Реализация разработанного способа даёт возможность получать высококачественные материалы для нагольных изделий.*

**Ключевые слова:** композиция, гидрофобизация, кожевенный велюр, шубная овчина.

*It is shown that compositions on the basis of organic silicon, phosphorus and fluorine containing materials, complex ethers of polyacrylic acid can use for the consumer properties improvement. General for them is minimization of amount for surface active substances. Finishing of leather velour and woolskin by designed alken maleinic composition provides the hydrophobic properties of materials. Realization of the designed method will allow getting high-quality materials for fur coat.*

**Keywords:** hydrophobization, composition, leather velours, fur coat.

В сучасних ринкових умовах господарювання, формування соціально спрямованої економіки, зростає роль орієнтації суспільного виробництва на задоволення потреб окремих споживачів. В зв'язку з цим сучасне виробництво має забезпечувати високий рівень якості товарів, яка визначається комплексом їх експлуатаційних і споживних властивостей.

Базуючись на природнокліматичних умовах, культурних традиціях, український споживач формує свої запити щодо теплого одягу, взуття тощо з натуральної сировини тваринного походження, що історично притаманна даній території, зокрема це стосується шкіряних та хутрових матеріалів. В цьому відношенні особливе значення набувають вироби з ворсової шкіри та хутра, які можна розглядати як альтернативу шубним овчинам з плівковим покриттям – напалану [1, 2], виробництво якого пов'язано зі значними матеріальними і технологічними затратами та підвищеною вартістю. Необхідною умовою одержання ворсових матеріалів є науково обґрунтований вибір хімічних реагентів і розробка нових технологій форсування високоякісних шкіряних та хутрових матеріалів.

*Об'єкти і методи*

Об'єктом дослідження даної роботи є товарознавчі властивості шкіряного велюру та шубної овчини, що формуються під впливом жирувальних та гідрофобізуючих композицій.

Для одержання гідрофобних шкіряних і хутрових матеріалів з ворсовою поверхнею використано метод розпилення жирувальної композиції [3]. Оцінка споживних властивостей одержаних шкіряних і хутрових матеріалів проводилась шляхом визначення їх фізико-хімічних і фізико-механічних характеристик [4]. Як предмет дослідження використано жирувальну композицію на основі  $\alpha$ -алкенів  $C_{20}$ - $C_{24}$  полімеризованих з малеїновим ангідридом [5].

Аналіз патентної і науково-технічної літератури показав, що для гідрофобізації може бути використано широкий асортимент хімічних реагентів та їх композицій.

Споживні властивості шкіряних матеріалів забезпечуються певним складом жирувальних композицій та ефективним способом їх застосування. Зокрема для надання шкіряному напівфабрикату високої водостійкості, стійкості до прання і чищення, а також сучасного зовнішнього виду можуть бути використані димер- і/чи тримердиоли, оліго- чи поліестери з кінцевими карбоксильними групами, які містять різну кількість замісників жирних кислот, зокрема сульфоантарної і дикарбонових кислот  $C_{2-18}$ , що не вміщують сульфогруп [6, 7]. При цьому спиртові компоненти можуть включати різні складові алкандіолів з  $C_{2-18}$  чи  $C_{2-24}$ , поліалкіленгліколей тощо. Використання цих сполук для жирування напівфабрикату у формі солей лужних, лужноземельних металів, амонію, алкіламонію немає необхідності у додатковій їх фіксації мінеральними солями.

Для надання шкіряному матеріалу високої стійкості до миття, чищення і водостійкості пропонується жируючий засіб на основі похідних амінопропіонової кислоти формули  $XO_2CCHR^2CH_2NR^1CH_2CHR^3CO_2Y$  [8], де  $R^1$  – розгалужений чи нерозгалужений алкіл  $C_{8-22}$ ,  $R^2$  і  $R^3$  – незалежно один від одного водень чи метил,  $X$  і  $Y$  – водень, натрій/калій, кальцій, амоній, алкіламоній чи алканоламоній. З цією метою також рекомендується четвертинна сіль естеру триетаноламіна жирної кислоти як катіонний емульгатор [9], що може бути синтезований частковою етерифікацією триетаноламіна з жирними кислотами в присутності фосфоруватої кислоти з подальшою взаємодією з диметилсульфатом чи оксидом етилена. Як аніонний емульгатор [10] для екологічно чистих жируючих речовин можуть бути використані низькоалкільні естери жирних кислот, наприклад, метанол-, етанол- чи 2-етилгексанол естерів масляної чи пальмітинової кислот. Ці реагенти крім пластифікації і гідрофобізації напівфабрикату, надають йому відповідну водостійкість та мають екологічні переваги, але вони не гарантують відсутність жирового

нальоту на поверхні шкіряного матеріалу, що є недопустимим для ворсових хутрових виробів.

Згідно з [11, 12] поліпшення якості, зокрема світлостійкості, термостійкості, водостійкості, стійкості до міграції незв'язаних компонентів, прання, опору при надриві та хімічної потреби кисню при очищенні промислових стоків забезпечується використанням модифікованих поліакрилатів: PMS-1, PMS-2, PMS-3, PMS-4 фірми «Rohm and Haas» і традиційного сульфатованого засобу KMS-1 фірми Хенкель. Використання цих полімерів при дубленні, додублюванні, жируванні та гідрофобізації поліпшує їх зв'язування з білковою основою шкіряного напівфабрикату.

В процесі дослідження впливу жирувально-гідрофобізуючих засобів встановлено, що використання активних інгредієнтів [13-17], зокрема фосфорорганічних речовин у складі композицій на основі кремнійорганічних сполук, а саме: дигептилфосфінової кислоти (ФОР-1), дипептил- та ізоамілфосфонової кислоти (ФОР-2), трифенілбутилфосфоній-броміду, поліетилгідросилоксанової рідини, поліметилсилоксану ПМС-200 для обробки шкір хромового дублення веде до поліпшення їх водостійких властивостей без погіршення фізико-механічних характеристик. При цьому намокання шкіри зменшується на 50-70 %, а гідрофобні властивості, в деяких випадках, значно поліпшуються. Необхідно відзначити, що проведені дослідження переважно стосуються шкіряного матеріалу.

Підвищенню гідрофобних властивостей в динамічних умовах експлуатації шкіряного матеріалу сприяє ряд структуруючих агентів [17, 18, 19], що містять специфічні фуранфторорганічні групи, фосфорорганічні сполуки, поліорганогідросилоксан і поліметилсилоксан та розчинник. Використання фосфонатів, заміщених фосфінових і фосфонових кислот як активізуючих добавок кремнійорганічних композицій, що включає поліметил- і поліалкілгідросилоксан, підсилює водо-, олео- і брудовідштовхуючі властивості та розширює асортимент елементарних сполук у гідрофобізуючих композиціях. При цьому намокання знижується лише на 30 %.

Обробка напівфабрикату голиного і «Wet-blue» кополімером акрилової кислоти, 1-октадекана й естеру [20, 21], на основі малеїнової кислоти і  $\alpha$ -оксипропільдиметилсилоксану в співвідношенні 2:1 надає шкіряному матеріалу м'якості, гнучкості та водостійкості. Відомо також використання спеціальних реагентів фірми «Schill i Seilacher» (ФРН), що забезпечують підвищену водостійкість і паропропусканість. Обробка шкіряного напівфабрикату полімерними композиціями, що містять у своєму складі гідрофобні компоненти на основі кополімеру акрилових кислот з

фталімідометилметакрилатом [22] знижує його ступінь обводнення і підвищує стійкість до дії пліснявих мікроорганізмів.

Гідрофобізуючу і олеофобізуючу обробки свинячої сировини для отримання велюрової шкіри з гідрофобними властивостями проводили різними способами [23-27] з використанням композицій на основі дисперсій фторованих поліакрилатів, кремнійорганічних і фосфорорганічних сполук трьох- і чотирьохкоординованого атома фосфору. Шкіри обробляли 30 % розчином у бутилацетаті кремнійорганічної композиції, що містить поліетилгідросилоксан, поліметилсилоксан і фосфорорганічний активатор. При дослідженні сполук тривалентного фосфору – диалкілфосфористих кислот встановлено, що додавання диалкілфосфітів до кремнійорганічних композицій зменшує водопомокання напівфабрикату в динамічних умовах у 5-7 разів. Двогодинне намокання знижується на 15%. Використання естерів фосфористої кислоти у гідрофобізуючому складі знижує водопомокання у динамічних умовах у 5 разів, а двогодинне намокання – на 10 %. При цьому цей показник не змінюється протягом 4 місяців.

Використання фосфорорганічних речовин (ФОР) в кремнійорганічних композиціях, що містять поліметилсилоксан (ПМС-200), поліетилгідросилоксан (продукт 136-41) і активатори: йодистий метилтрифенілфосфоній ФОР-1  $(C_6H_5)_3P^+CH_3I^-$ , хлористий бензилтрифенілфосфоній ФОР-2  $(C_6H_5)_3P^+CH_2C_6H_5Cl^-$ , хлористий алілтрифенілфосфоній ФОР-3  $(C_6H_5)_3P^+CH_2CH=CHCl^-$ , хлористий карбетоксиметилтрифенілфосфоній ФОР-4  $[(C_6H_5)_3P^+CH_2C=O]Cl^-H-O-C_2H_5$  свідчить про високу їх ефективність як гідрофобізаторів. Встановлено, що використання сполук фосфонію, що мають більш розгалужений радикал, суттєво підвищують водовідштовхувальні властивості шкіряних матеріалів і знижують їх забрудненість. З досліджених ФОР найкращі результати мають ФОР-3 і ФОР-4.

Аналіз літературних джерел свідчить про доцільність використання спрощених методик порівняльної оцінки гідрофобізуючої здатності жирувальних композицій для натуральних шкіряних і хутрових матеріалів. При цьому експрес-методику застосовують, як правило, на попередньому етапі досліджень, коли проводиться оцінка і відбір потенційних компонентів з високими гідрофобізуючими властивостями. В подальшому на завершальній стадії експерименту для визначення кінцевого складу жирувальної композиції необхідно переходити до проведення емульсійного жирування в умовах, які моделюють виробничий процес.

На сьогодні в промисловості застосовується широкий асортимент матеріалів для жирування та гідрофобізації, технологій і способів обробки шкіри та хутра. Проте в

деяких випадках застосування відомих засобів є економічно не вигідним, адже до їх складу можуть входити компоненти, які є технологічно неефективними (ті що погано вибираються з розчину, натуральні жири та олії тощо) або здійснюють негативний вплив на природне середовище (важкорозкладні синтетичні речовини), або ті, що незважаючи на перспективність їх застосування, через недостатню наукову обґрунтованість чи поінформованість керівників промислових підприємств, не знайшли свого поширення. Разом з тим необхідно відзначити, що в більшості випадків не приводиться точний хімічний склад жирувально-гідрофобних композицій з комерційних міркувань і тому практично неможливо прогнозувати механізм їх взаємодії з складовими біополімеру.

#### *Постановка завдання*

Метою дослідження є підвищення споживних властивостей шкіряних і хутрових матеріалів з ворсовою поверхнею.

#### *Результати та їх обговорення*

Обробка велюру методом розпилення жирувальної алкен-малеїнової композиції супроводжується суттєвим підвищенням водостійкості матеріалів (таблиця 1), що проявляється в значному зменшенні водопромокання в динамічних умовах і намокання порівняно з використанням аніонактивного жирувального матеріалу «Провол ВА» фірми «Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG» (ФРН) методом занурювання за типовою технологією. При цьому необхідно відзначити, що намокання протягом 24 годин гідрофобізованого матеріалу поступово зростає в 3,8 рази порівняно з 2-год. намоканням, тоді як намокання контрольних зразків навіть через 2 години перевищує намокання гідрофобних зразків через 24 години в 3,0 рази. Поряд з цим повітропроникність гідрофобізованих зразків є дещо вищою контрольних, а паропроникність навпаки після гідрофобізації суттєво зменшується при більшій пористості зразків. Це зумовлено гідрофобізацією поверхні пор і значним утрудненням сорбційно-дифузійних процесів парів води через пористу структуру дерми.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні властивості шкіряного велюру

Показник	Емульсія на основі	
	алкенмалеїнату	аніонактивного засобу «Провол ВА»
Товщина, мм	2,3	2,1
Пористість, %	56,0	51,0
Повітропроникність, мл/см <sup>2</sup> год	680,0	567,0
Паропроникність, мл/см <sup>2</sup> год	1,8	11,0
Водопромокання в динамічних умовах, хв	130,0	7,0



– в мокрому стані	79,0	72,0
Межа міцності, МПа, в сухому стані	12,6	8,2
– в мокрому стані	12,3	7,6

Намокання гідрофобізованої овчини порівняно з овчиною звичайного жирування є в 1,9 рази нижчим, але досить високим порівняно з гідрофобізованим шкіряним напівфабрикатом. Це зумовлено значно вищою пористістю овчин і більшим розміром пор, які заповнюються при намоканні. Підвищена паропроникність гідрофобізованої овчини обумовлена не тільки високою її пористістю, але й, очевидно, більшою кількістю відкритих пор.

Зміни фізико-механічних властивостей гідрофобізованої овчини порівняно з овчиною традиційного жирування емульсією масла I-12A обумовлені характером пористості овчин після жирування напівфабрикату. Більші межа міцності при розриві й видовження в мокрому стані при 4,9 МПа обумовлені вищим ступенем орієнтації елементів структури її шкірної тканини при деформуванні.

### **Висновки**

1 На основі аналізу науково-технічної літератури встановлено, що в переважній більшості рекомендованих в технологіях шкіряного і хутрового виробництва для жирування з метою гідрофобізації матеріалів використовують композиції на основі кремнійорганічних та фосфоро-, фторвмісних сполук, естерів поліакрилової кислоти. Загальним для них є мінімізація використання ПАР.

2 Використання розробленої жирувальної композиції з гідрофобним ефектом на основі  $\alpha$ -алкенів  $C_{20}$ - $C_{24}$  полімеризованих з малеїновим ангідридом забезпечує формування водостійких ворсових матеріалів для шкіряних та хутрових виробів з підвищеними експлуатаційними і споживними властивостями. Оздоблення шкіряних і хутрових матеріалів з ворсовою поверхнею методом розпилення композиції дає можливість отримувати високоякісні матеріали для нагольних виробів без трудомісткого формування плівкового покриття.

3 Реалізований спосіб гідрофобізації можна рекомендувати для використання в промисловості для отримання широкого асортименту шкіряних і хутрових виробів, зокрема для виготовлення армійського і спеціального взуття для експлуатації у особливих умовах.

### *СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ*

1 Вернер Низи. Производство наппалана // КОП. – 1991. – С. 9-11.

- 2 Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Напалан-оздоблювання // Технологія шкіри та хутра. – К. : ДАЛПУ, 1996. – С. 609-611.
- 3 Данилкович А. Г. Оздоблювальні процеси й операції виробництва шкіри та хутра. – К. : ДАЛПУ, 1996. – Деп. в УкрІНТЕІ 11.11.96, № 195-Ук96. – 168 с.
- 4 Данилкович А. Г., Омельченко Н. В., Хлебнікова Н. Б. Визначення показників споживних властивостей водостійкої шубної овчини // Зб. наук. праць «Товарознавчий вісник», Луцький нац.техн. ун-т. – 2011. – Вип. 3. – С. 73-78.
- 5 Пат. на КМ № 38472 Україна, МПК С 14 С 9/00. Композиція для гідрофобізації ворсової шкіри, хутрового велюру, шубної овчини і виробів з них / Данилкович А. Г., Хлебнікова Н. Б., Мокроусова О. Р., Петко К. І. ; заявл. 08.08.08 ; опубл. 12.01.09, Бюл. № 1.
- 6 Verwendung Carboxylgruppen – terminierter Oligo- und/oder Polyester fettenden Ausrüstung von Leder // Leder. – 1995. – № 5. – P. 112.
- 7 Verwendung Carboxylgruppen-terminierter Di-, Oligo- und/oder Polyester zur fettenden Ausrüstung von Leder // Leder und Hautemarkt. – 1997. – № 24. – P. 39.
- 8 Use of dimeric and/or trimeric aminopropionic acids for oiling OFF of leather // Leder . – 1997. – 48, № 6-7. – P. 146.
- 9 Cationic agents for stuffing leater and hides // Leder. – 1997. – 48, № 6-7. – P. 146.
- 10 Stuffing Agents for Leather // Leder . – 1997. – 48, № 6-7. – P. 146.
- 11 Wirkung von Polymeren in der Nafirichtung in ihrer Wirkung auf Lederqualität und Umwelt // Leder und Hautemarkt. – 1997. – № 24. – P. 32.
- 12 Makovec-Crnilogar V., Anzur I., Oresnik S., Gantar A. Vpliv izbranih polimernih mastilnih sredstev na lastnosti usnja // Kov., zlit., tehnol. [Zelez. zb.]. – 1996. – № 1-2. – С. 95-98.
- 13 Захарова С. В., Вахромеева Н. В., Пущева К. С., Кабачник М. М. Использование фосфорорганических соединений для гидрофобной обработки кож // КОП. – 1994, № 9-10. – С. 25.
- 14 Вахромеева Н. В., Захарова С. В., Зурабян К. М., Богданова И. Е. Разработка составов для гидрофобной обработки кож // Современные проблемы текстильной и легкой пром-сти : межвуз. науч. конф., Москва, 15-17 мая, 1996 : тез. докл. Ч. 2 . – М. , 1996. – С. 53.
- 15 Зурабян К. М., Богданова И. Е., Вахромеева Н. В. и др. Разработка составов для гидрофобной обработки кож. – М. : Рос. заоч. ин-т текстил. и легк. пром-сти, 1995. – Деп. в ВИНТИ. – 4 с.
- 16 Захарова С. В., Слободских Л. В., Вахромеева Н. В. и др. Влияние фосфорорганических добавок на гидрофобные свойства кожи // КОП. – 1998. – № 2. – С. 28-29.
- 17 Захарова С. В., Слободских Л. В. Изучение влияния фосфорорганических соединений на гидрофобные свойства кож // Химия и применение фосфор-, сера- и кремнийорганич.



- соед. : сб. науч. тр. по матер. симп. "Петербург. Встречи-98", Санкт-Петербург, 1998. – СПб, 1998. – С. 281.
- 18 Пат. 2076531 Россия, МКИ С 14 С 9/00. Состав для гидрофобизации кож / Захарова С. В., Кабачник М. М., Слободских Л. В., Новикова З. С ; ВЗИ текстильн. и легк. пром-сти. – № 4920983/12; заявл. 28.12.90; опубл. 27.3.97, Бюл. № 9.
- 19 Пат. 2076532 Россия, МКИ<sup>6</sup> С 14 С 9/00. Состав для гидрофобизации кож / Захарова С. В., Глуховцев В. Г., Слободских Л. В. ; ВЗИ текстильн. и легк. пром-сти. – № 4921448/12; заявл. 28.12.90 ; опубл. 27.3.97, Бюл. № 9.
- 20 Dahmen K., Mertens R. Use of siloxane copolymers for treating leather and pelts // *Leather Sci. Abstr.* – 1995 . – 28, № 1 . – С. 9-10.
- 21 Kovacevic V., Babic R. Postizavanje otpornosti na vodu kože za specijalne namjene // *Koza i obuca* . – 1993 . – 42 , № 11-12 . – С. 127-128.
- 22 Полимерная композиция для придания гидрофобных свойств коже Хайдаров А. А., Шарипов М. С., Рахимова М. Б. и др. Всероссийская Каргинская конференция, посвященная 250-летию Моск. гос. ун-та, "Полимеры-2004", Москва, 27 янв.-1 февр., 2004 : тезисы устных и стендовых докладов. Т. 2. М. : изд-во МГУ 2004, с. 155.
- 23 Medic A., Oresnik S., Gantar A. Hidrofobiranje in oleofobiranje svinjskega obutvenega velurja // *Koza i obuca* . – 1992 . – 41 , № 9-10. – С. 101-103.
- 24 Зурабян К. М., Богданова И. Е., Вахрамеева Н. В. и др. Разработка составов для гидрофобной обработки кож // *КОП.* – 1995, № 5-6 . – С. 33-35.
- 25 Вахрамеева Н. В., Максакова М. А. Изучение влияния фосфорорганических соединений на гидрофобные свойства кож // *Химия и применение фосфор-, сера- и кремнийорганич. соед. : сб. науч. тр. по матер. симп. "Петербург. Встречи-98", Санкт-Петербург, 1998. – СПб, 1998. – С. 249.*
- 26 Захарова С. В., Кабачник М. М., Богданова И. Е., Хомутова Ю. А. Использование производных фосфорной и фосфоновых кислот в качестве добавок к композициям для гидрофобизации кож // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* – 2001. – №2. – С.64-66.
- 27 Зурабян К. М., Богданова И. Е., Захарова С. В. и др. Влияние солей трифенилфосфония в составе кремнийорганической композиции на гидрофобные свойства кож // *КОП.* – 1998. – № 4. – С. 19-20.