

$$V_y = \int_0^y \omega_y dy = \int_0^y 6\varpi \left(\frac{y}{h} - \frac{y^2}{h^2} \right) dy = 6\varpi \left(\frac{y^2}{2h} - \frac{y^3}{3h^2} \right)$$

Тому середня швидкість проходження віскози на ділянці щілини висотою h буде дорівнює

$$\omega_y = 6\varpi \left(\frac{y}{2h} - \frac{y^2}{3h^2} \right)$$

Якщо позначити через w_{np} швидкість прийому плівки, то кратність витяжки ділянки, сформованого із шару віскози висотою Y , буде дорівнює $\lambda = w_{np}/w_y$.

Підставивши замість w_y її значення, одержимо:

$$\lambda = \frac{\omega_{np}}{6\varpi \left(\frac{y}{2h} - \frac{y^2}{3h^2} \right)}$$

При одержанні досліджених зразків на целофановій машині $w_{np}/w = 1,1$. З обліком цього розраховували кратність витяжки для різних значень товщини шарів плівки. Результати розрахунку представлені на малюнку. Відразу приведені значення дихроїзма смуги 1162 див^{-1} , отримані при різній глибині проникнення випромінювання в ГЦ плівку. Значення $\cos^2 \theta$ при $y/h=0,5$ узяті з розрахунку дихроїзма смуги 1162 см^{-1} , отриманої зі спектрів пропускання (з огляду на симетричність розглянутої системи щодо центрального перетину). Слід зазначити, що методом БППВВ виміряється поглинання зв'язків молекул, що лежать не на глибині, рівній глибині проникнення випромінювання d , а усереднене значення поглинання слоя от 0 до d . Ця обставина враховувалась при розрахунку λ .

ЛІТЕРАТУРА

1. Гусев С.С., Калуцкая Э.П., Александрович И.Ф., Розенберг А.Я. Формование гидратцеллюлозных пленок// Высокомолекулярные соединения. А. 1988. Т. 20 №1. с.77
2. Гетце К. производство вискозного волокна // М. Химия, 1972. 600 с.

Надійшла 15.07.2010

УДК 675.046

ТЕХНОЛОГІЯ ЕМУЛЬСІЙНОГО ОЗДОБЛЕННЯ ШКІР КОМПОЗИЦІЯМИ З ПІДВИЩЕНИМИ АДГЕЗІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІАКРИЛАТІВ

Е.Є. КАСЬЯН

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті наводяться результати розробки технології емульсійного оздоблення шкіри покривними композиціями з підвищеними адгезійними властивостями. Показано ефективність даної технології, яка забезпечує формування покриття на шкірі з високими показниками якості

Емульсійне оздоблення полягає у формуванні на лицьовій поверхні шкіряного напівфабрикату багат шарового непрозорого покриття, здатного маскувати присутні на поверхні напівфабрикату дефекти. Оскільки більше половини шкір виготовляється із крупної сировини важких мас, яка має значну

кількість лицьових дефектів, то емульсійне оздоблення є найбільш поширеним способом формування покриття на шкірі.

З метою підвищення адгезійної міцності емульсійного покриття зі шкіряним напівфабрикатом до складу покривних композицій доцільно вводити колагенові продукти і структуруючі реагенти, які впливають також на фізико-механічні характеристики покриття [1, 2]. Колагенові продукти завдяки своїй спорідненості з білками дерми мають підсилювати адгезійну взаємодію при формуванні покриття, а наявність у їх структурі активних функціональних груп сприятиме утворенню нових хімічних зв'язків як між компонентами покривної композиції, так і між лицьовим шаром напівфабрикату і поверхневим шаром полімерного покриття.

Об'єкти та методи дослідження

У якості основного плівкоутворювача для формування покриття використали акрилову емульсію МБМ-3 (ТУ 6-01-196-89), що являє собою водну дисперсію співполімеру метилакрилату, бутилакрилату і метакрилової кислоти в кількості 3 % від маси решти мономерів. У якості модифікаторів вибрані ферментований та ферментований і окислений колагенові продукти ФКП і ОФКП, а структуруючими агентами слугували основний сульфат хрому ОСХ та сульфатотитанілат амонію СТА [2].

Постановка завдання

Враховуючи очікуваний вплив колагенових продуктів і структуруючих агентів на адгезію покриття і його експлуатаційні характеристики, *метою даної роботи є дослідження впливу компонентів покривної композиції на показники якості покриття, оптимізація складів композиції та створення на їх основі технології емульсійного оздоблення шкір композиціями з підвищеними адгезійними властивостями.*

Результати та їх обговорення

Вплив колагенових продуктів на адгезію залежить від їх структури і фізико-хімічних властивостей. Так, чисті продукти ФКП і ОФКП дещо збільшують адгезію до сухої шкіри (тобто до шкіри у сухому стані), але це проявляється у вузькому інтервалі, лише при їх вмісті до 10...15 % від маси полімеру. Однак, у вологих умовах присутність колагенових продуктів негативно впливає на адгезію, очевидно, внаслідок їх значної гідрофільності.

Додавання структуруючого агента ОСХ дозволяє досягти значного (на 25...30 %) зростання адгезії, причому найбільш помітно цей показник підвищується при вмісті колагенових продуктів до 20 % і структуруючого агента до 2 %. Збільшення вмісту структуруючого агента в полімері, звичайно, сприяє взаємодії активних груп колагену й полімеру (насамперед, гідроксильних), однак не безпосередньо, а шляхом утворення місточка взаємодії у вигляді структуруючого агента. Комплексний вплив колагенового продукту і ОСХ помітніше проявляється у парі ФКП–ОСХ, що обумовлено більшою молекулярною масою даного білкового продукту і кращою здатністю до взаємодії.

З метою визначення оптимального складу покривної композиції проведено її оптимізацію з використанням ЦКРП Бокса-Хантера другого порядку [3].

Факторами впливу вибрані наступні параметри процесу: x_1 – витрата пігментної пасти, % маси полімеру (20...40); x_2 – витрата колагенового продукту, % маси полімеру (5...15); x_3 – витрата структуруючого агента, % маси полімеру (0...2,0). Функціями відгуку в математичних моделях процесу емульсійного оздоблення обрані наступні показники покриття: Y_1 – адгезія до мокрої шкіри, Н/м; Y_2 –

стійкість до мокрого тертя, оберти; Y_3 – відносна паропроникність покриття, %. Розрахунки та побудова оптимальних областей виконувались за допомогою програми *Statistica 6.1* [4].

Отримані регресійні моделі (1) - (3) процесу емульсійного оздоблення характеризують вплив вмісту компонентів емульсійного складу на показники емульсійного покриття. Аналіз моделей свідчить, що зміна кожного з трьох факторів процесу оздоблення безпосередньо впливає на якість покриття.

$$Y_1 = 243,3 - 7,51X_1 + 5,98X_2 + 10,67X_3 + 0,89X_1X_2 + 0,89X_1X_3 - 4,43X_2X_3 - 8,89X_1^2 - 10,14X_2^2 - 5,14X_3^2 \quad (1)$$

$$Y_2 = 335,7 - 6,75X_1 - 12,09X_2 + 13,98X_3 - 2,21X_1X_2 + 1,33X_1X_3 - 3,97X_2X_3 - 21,93X_1^2 - 23,17X_2^2 - 9,49X_3^2 \quad (2)$$

$$Y_3 = 23,38 + 0,88X_1 + 0,53X_2 - 0,93X_3 - 0,19X_1X_2 - 0,24X_1X_3 + 0,038X_2X_3 + 1,07X_1^2 + 0,91X_2^2 + 0,49X_3^2 \quad (3)$$

У результаті математичної обробки моделей (1) - (3) отримані оптимальні співвідношення компонентів покривного складу у кодованих одиницях і натуральних величинах та визначені максимальні значення окремо кожного з показників емульсійного покриття Y_{max} (табл. 1).

Таблиця 1. Оптимальні фактори та показники покриття

Показник	Кодовані			Натуральні			Y_{max}	Y_{opt}	Y_{exp}
	X_1	X_2	X_3	$x_1, \%$	$x_2, \%$	$x_3, \%$			
Адгезія до мокрої шкіри, Н/м	-0,37	0,065	0,98	26,3	10,3	2,0	250,1	248,5	255
Стійкість до мокрого тертя, оберти	-0,11	-0,32	0,79	28,9	8,4	2,0	343,6	342,7	350
Паропроникність відносна, %	0,99	0,99	-0,99	39,9	15,0	0,0	28,2	22,9	22,1
Оптимальний варіант	-0,067	-0,13	0,81	29,3	9,35	1,8	-	-	-
Оптимальний варіант (експерим. значення)	-0,067	-0,2	1,0	30,0	9,0	2,0	-	-	-

Кожна вихідна змінна, тобто показник емульсійного покриття, набуває максимальних значень при різних співвідношеннях компонентів покривного складу, тобто дана модель оптимізації є багатоцільовою функцією з рядом визначених критеріїв.

Для визначення оптимального складу покривної композиції емульсійного оздоблення проведено багатокритеріальну оптимізацію з використанням узагальненої функції бажаності за Харингтоном. Розрахунки виконані за допомогою градієнтного методу оптимізації з використанням отриманих регресійних моделей (1) - (3).

Графічне відображення оптимальної області співвідношення компонентів покривної композиції для факторів X_1 і X_2 при фіксованому факторі $X_3 = 0,81$ та оптимальні значення Y_{opt} для всіх показників відповідно до результатів оптимізації наведені на рис. 1.

У цьому випадку значення узагальненої функції бажаності D становить 0,78, що за шкалою бажаності є хорошим показником.

Експериментальні значення вихідних змінних, отриманих за оптимальним варіантом складу покривної композиції, цілком корелюють з розрахунковими значеннями (табл. 1).

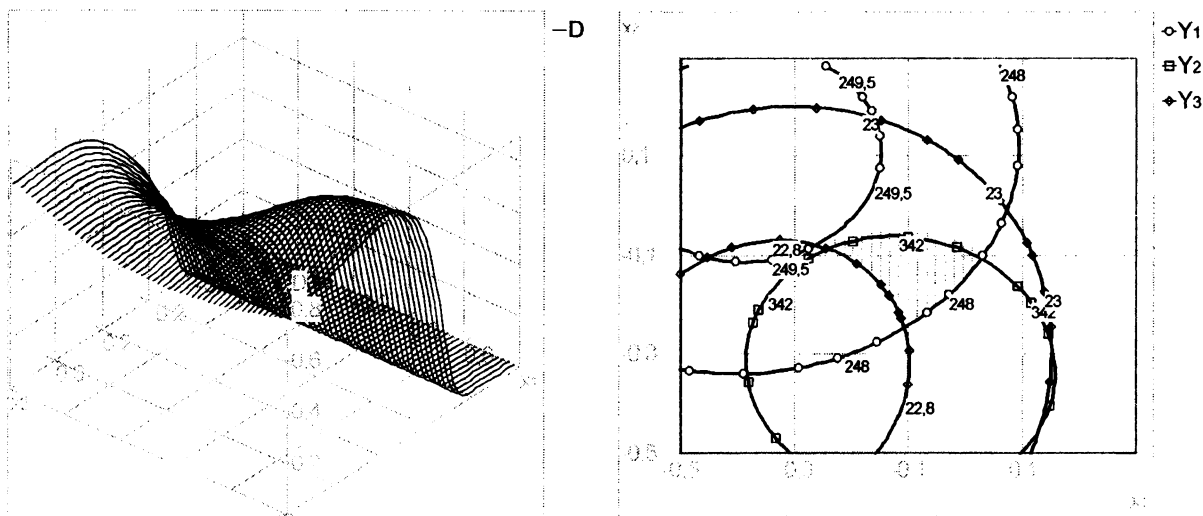


Рис. 1. Діаграми поверхні узагальноєної функції бажаності (а) та оптимальної області (б) параметрів емульсійного оздоблення і показників покриття

Таким чином, розроблено оптимальний склад покривної фарби для емульсійного оздоблення шкір модифікованими акриловими композиціями (% маси полімеру): пігментної пасти – 28...30; колагенового продукту – 9,0...9,5; структуруючого агенту – 1,5...2,0; що має забезпечити виробництво шкір емульсійного оздоблення високої якості з хорошим зовнішнім виглядом, необхідними експлуатаційними показниками та достатніми гігієнічними властивостями.

Отримані оптимальні параметри емульсійного оздоблення покладені в основу технології емульсійного оздоблення шкір з використанням модифікованих акрилових композицій. При створенні технології емульсійного оздоблення слід враховувати стан лицьової поверхні напівфабрикату (натуральна чи шліфувана), від чого залежать витрата і кратність нанесення шарів покриття, а також колір покривної плівки, оскільки відтінок, як і попередні критерії, також впливає на товщину покриття. Тому параметри оздоблення підібрані для середніх тонів забарвлень: коричневого, червоного і бордо.

Емульсійне оздоблення шкір з природною лицьовою поверхнею полягає у формуванні двошарового покриття, середнього і заключного, кожен з яких відрізняється за складом і має індивідуальне призначення.

В середньому шарі покриття при оздоблюванні шкір хромового дублення зі шкур ВРХ використовують покривні композиції, що включають усі наведені в табл. 2 компоненти, окрім структуруючих агентів. Для заключного шару застосовують аналогічні склади фарб зі структуруючими агентами. Витрата покривного складу для обробки шкіри за один прохід складає 80 г/м² для коричневого кольору та 100 г/м² – для бордо.

Для порівняння використано покривну композицію стандартної технології емульсійного оздоблення, що містить замість колагенових продуктів казеїн і не містить структуруючих агентів (табл. 2, варіант 6К).

Таблиця 2. Співвідношення компонентів покривних фарб

Компонент	Вміст компонентів, %					
	1	2	3	4	5	6К
Пігментна паста, 40%-ва	7,0	7,25	7,5	7,0	7,5	10,0
Воскова емульсія, 20 %-ва	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Акрилова емульсія МБМ-3, 20 %-ва	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Колагеновий продукт ФКП, 10%-вий	9,0	9,25	9,5	-	-	-
Колагеновий продукт ОФКП, 10%-вий	-	-	-	12,0	15,0	-
Казеїн, 10%-вий	-	-	-	-	-	10,0
Основний сульфат хрому ОСХ	0,15	0,18	0,2	-	-	-
Сульфатотитанілат амонію СТА	-	-	-	0,25	0,5	-
Вода	32,35	31,8	31,3	29,25	25,5	28,5

Покривне фарбування шліфованих шкір передбачає попереднє нанесення просочувального непігментованого ґрунту, що забезпечує створення основи для наступних шарів покриття та підвищує адгезійний зв'язок покриття зі шкірою, і наступне двошарове оздоблення за схемою лицьових шкір (табл. 3).

Таблиця 3. Параметри емульсійного оздоблення

Операція	Обладнання	Витрата фарби, г/м ²
Нанесення просочувального непігментованого ґрунту (для шліфованих шкір)	Розпилювальний агрегат	90...100
Нанесення середнього шару покриття за 2-3 прийоми (без структуруючих агентів)	Розпилювальний агрегат	75...80 - коричневий 95...100 - бордо
Пресування: 70-80 °С; 10 МПа	Гідравлічний прес	-
Нанесення заключного шару покриття за 2 прийоми	Розпилювальний агрегат	75...80 - коричневий 95...100 - бордо
Пресування: 65-75 °С; 10 МПа	Валковий прес	-

Ефективність емульсійного оздоблення шкір з використанням покривних композицій на основі 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 дослідних емульсійних покриттів не поступаються показникам покриття, отриманого за стандартною технологією (табл. 4).

Використання у складі оздоблювальних композицій колагенових продуктів дозволяє значно збільшити адгезію покриття до сухої та мокрої шкіри, стійкість до багаторазового вигину та мокрого тертя, не погіршуючи при цьому його жорсткості. Збільшення адгезії можливе за рахунок зростання спорідненості компонентів покривної плівки до колагену дерми, утворення додаткових зв'язків між спорідненими структурами колагену дерми та колагенових продуктів, а також за рахунок проникання покривної композиції у товщу лицьового шару шкіри.

Присутність у складі покривних композицій продукту ФКП у порівнянні з ОФКП дозволяє отримати дещо вищі показники адгезії покриття та стійкості його до багаторазового вигину. Це пояснюється, відповідно, зростанням спорідненості покриття до шкіри, збільшенням вмісту жорсткого компонента в покритті та формуванням більш пористої структури покривної плівки за рахунок впливу колагенових продуктів.

Таблиця 4. Показники емульсійного покриття на лицьовій шкірі

Показник	Номер варіанта					
	1	2	3	4	5	6К
Адгезія покриття до шкіри, Н/м:	435	470	515	450	425	355
- у сухому стані						
- у мокрому стані	230	250	270	220	235	180
Адгезія покриття до шкіри після динамічних впливів, Н/м:	385	425	475	390	380	285
- у сухому стані						
- у мокрому стані	195	220	245	190	205	165
Відносна жорсткість шкір по ПЖУ-12М, Н/мм	0,16	0,19	0,21	0,18	0,20	0,18
Стійкість покриття до багаторазового вигину, тис. балів	51	49	47	47	45	35
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти	310	330	350	310	305	210
Повітропроникність, см ³ /(см ² ·год)	44,7	43,5	42,2	39,0	37,4	43,0
Паропроникність відносна, %	26,1	24,3	22,4	24,4	21,5	23,1

Структурування покривної плівки покращує стійкість покриття до мокрого тертя, однак зменшує його стійкість до багаторазового вигину за рахунок поступового зростання жорсткості полімеру внаслідок додаткового зміцнення його структури. Гігієнічні властивості покриттів на основі модифікованих акрилових композицій не погіршуються у порівнянні з традиційною технологією завдяки формуванню більш пористої та гідрофільної структури полімерної плівки.

Висновки

Шляхом багатокритеріальної оптимізації з використанням узагальненої функції бажаності розроблено оптимальні склади покривних композицій для емульсійного оздоблення шкір модифікованими акриловими полімерами, що вміщують (% маси полімеру): пігментної пасти – 28...30; колагенового продукту – 9,0...9,5; структуруючого агенту – 1,5...2,0.

Запропонована технологія емульсійного оздоблення шкіряного напівфабрикату з використанням модифікованих акрилових композицій з підвищеними адгезійними властивостями передбачає формування середнього і заключного шарів покриття і дозволяє отримати покриття на готових шкірах з високими показниками адгезії та стійкості до багаторазового вигину і мокрого тертя. Гігієнічні характеристики даних шкір не поступаються кращим промисловим зразкам.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пат. 69894 А Україна, МПК С14 С11/00. Склад для оздоблювання натуральної шкіри / Ковтуненко О. В., Журавський В. А., Касьян Е. С., Горбачов А. А. (Україна). – № 20031211521; Заявл. 12.12.03; Опубл. 15.09.04, Бюл. № 9.
2. Касьян Е.С., Ковтуненко О.В., Горбачов А.А. Нові покривні композиції для оздоблення хромових шкір// Проблемы легкой и текстильной пром-сти Украины. –2005. –№1. –С.170-175.
3. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
4. Халафян А. А. Statistica 6. Статистический анализ данных / Халафян А. А. – М.: Бинум, 2007. – 512 с.

Надійшла 08.07.2010