

УДК 675.046

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОБРОБОК НА АДГЕЗІЮ ПОКРИТТЯ ДО ШКІРИ

Е. Є. КАСЬЯН

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті наведено результати досліджень впливу технологічних обробок дерми на виникнення адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі. Показано, що значну роль в адгезійній взаємодії відіграє хімічна складова адгезійної міцності, яка характеризується кількістю активних центрів взаємодії поверхневих шарів білкового субстрату й полімерного адгезиву

Важливою складовою формування якісного покриття на шкірі є досягнення ним високої адгезійної міцності з лицьовою поверхнею напівфабрикату. Це дозволяє забезпечити покриттю високі експлуатаційні характеристики, стійкість до механічних впливів, багаторазових вигинів тощо [1, 2].

В результаті нанесення покривної плівки між волокнами оздобленої шкіри та полімерними матеріалами виникають різноманітні сили взаємодії, починаючи зі слабких дисперсійних і закінчуючи силами хімічної природи [3, 4].

Така різноманітність сил взаємодії викликана, в першу чергу, значною активністю структурних елементів дерми за рахунок реакційноздатних центрів білка та функціональних груп, привнесених у дерму хімічними реагентами на певних технологічних процесах. Роль цих сил залежить від природи реагентів (дубителів, барвників, жирувальних речовин тощо), а також від результату їх взаємодії з білком дерми та між собою. Другою важливою складовою є властивості полімерного адгезиву, його хімічна природа і наявність активних функціональних груп, здатних реагувати з активними центрами шкіряного напівфабрикату.

Для правильної й достовірної оцінки природи адгезійних фізико-хімічних сил, що виникають на границі розділу двох контактуючих поверхонь, необхідно намагатись конкретизувати умови контакту для вибраних систем з метою встановлення відносної ролі вказаних явищ у загальній величині роботи адгезії [5].

Попередні дослідження [6] показали, що на адгезію покриття до шкіри істотно впливають фізико-хімічні властивості покривної композиції, особливо її в'язкість і поверхневий натяг, а також знак заряду частинок композиції та щільність їх розподілу в покривній плівці.

Цікавим також є вплив підготовки дерми під час основних технологічних обробок на інтенсивність адгезійної взаємодії між полімерним адгезивом та білковим субстратом при формуванні покриття.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом досліджень є зміни величини адгезійної міцності полімерного покриття до шкіряного напівфабрикату в залежності від технологічної обробки білкового субстрату і природи полімерного адгезиву.

Для дослідження вибраний напівфабрикат бичини легкої, з якого послідовно після певних технологічних процесів (м'якшення, дублення, нейтралізація, наповнення, фарбування, жирування) відібрані зразки, які надалі були висушені методом спиртово-ефірного сушіння. Зразки відбирались із чепрочної частини напівфабрикату, для якої характерні найменші гістологічні відмінності. На

сформовану таким чином лицьову поверхню наносили покривні композиції наступних складів (табл. 1), з метою формування покривних плівок товщиною 120 г/м².

Таблиця 1. Характеристика варіантів оздоблення

Компонент, показник	Варіант, % (за сухим залишком)				
	Акр	Акр-Кз	ПУ	Пу-Бк	ЗПУ
Акрилат МБМ–3	100	90	-	-	-
Казеїн	-	10	-	-	-
Поліуретан «Аквапол»	-	-	100	90	-
Барвахром коричневий Ж	-	-	-	10	-
ЗПУ– 5 (АТЗ)	-	-	-	-	100
рН композиції	5,2	6,1	6,9	6,3	6,5
□-потенціал, мВ	-34,6	-26,3	-44,2	-48,7	-67,6

Характеристика оздоблювальних матеріалів, що входять до складу досліджуваних композицій, та методи визначення адгезії покриття та дзета-потенціалу описані в роботах [6–8].

Постановка завдання

Метою роботи є дослідження впливу технологічних обробок на зміну величини складових адгезійної взаємодії при використанні полімерних композицій різної природи.

Результати та їх обговорення

Особливістю адгезійної взаємодії між полімерним покриттям і шкірою є те, що шкіряний субстрат слід сприймати не як твердий суцільний моношар (на зразок поверхні скла, металу тощо), а як волокнистий матеріал складної структури, що вміщує значну кількість пор різної форми та розміру. Тому рідкий адгезив більшою чи меншою мірою проникатиме в товщу дерми, контактуючи з її структурними елементами і викликаючи певну взаємодію. У той же час, для досягнення максимальної міцності адгезійного зв'язку необхідний тісний контакт між поверхнями адгезиву та субстрату, що досягається при повному змочуванні поверхні шкіри покривними композиціями.

Отже, адгезійна взаємодія покриття до шкіри завжди має механічну складову (*A meh*), пов'язану з роботою механічного заклинювання полімеру в пористій структурі дерми та специфічну хімічну (*A him*), що залежить від інтенсивності зв'язків на молекулярному рівні між покриттям і поверхнею капілярів лицьового шару.

Специфічність визначення адгезії покриття до шкіри в мокрому стані (*A m*) дозволяє виділити з хімічної складової адгезії ту її частину, яку забезпечують міцні гідротермостійкі іонні та координаційні зв'язки між полімером та структурними елементами дерми. Решта зв'язків, що виникають при адгезійній взаємодії – водневі, Ван-дер-Ваальса, дисперсійні та інші (складова *A vodn*), є значно слабшими і не гідротермостійкими, тому вони практично відсутні у мокрій шкірі і не фігурують при визначенні т.зв. мокрої адгезії.

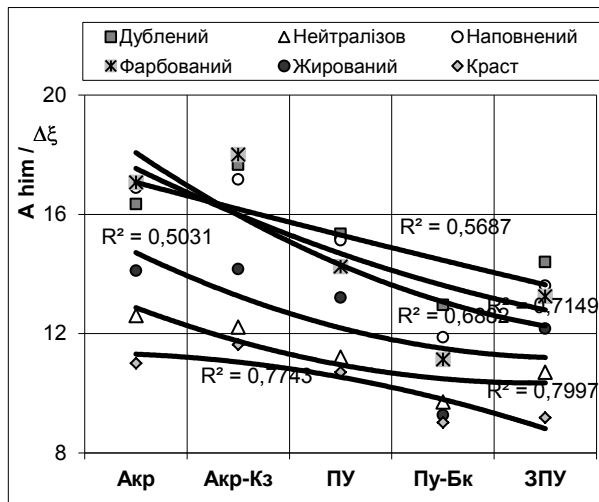


Рис. 5. Питома частка A_{him} складової адгезійної взаємодії

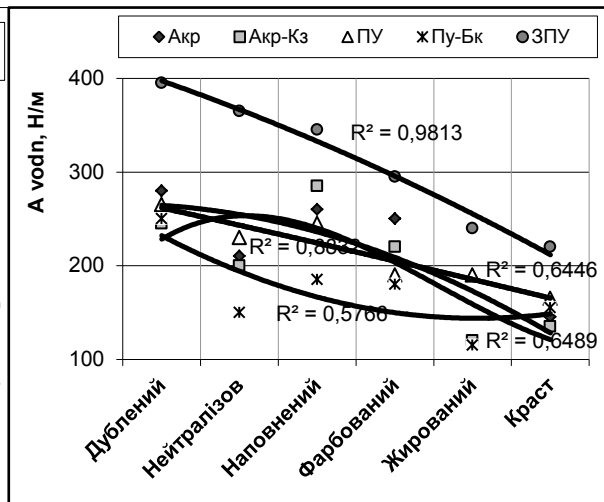


Рис. 6. Зміна складової адгезії на процесах обробки

Як зазначалось, усі складові адгезійної взаємодії, що формують адгезійну міцність між покривною плівкою та поверхневим шаром шкіри, істотно залежать як від властивостей полімерної композиції (поверхневого натягу, дзета-потенціалу) та природи полімеру, так і від підготовки лицьової поверхні шкіри до покривного фарбування.

Аналізуючи вплив природи плівкоутворювачів на величину адгезії слід зазначити, що найбільш помітно впливають на адгезію поліуретанові полімери, особливо ЗПУ, і слабше – акрилати (табл. 2, рис 1). Так, карбоксильна група МБМ-3 є активною по відношенню до дубленого напівфабрикату, а у випадку привнесення в напівфабрикат аналогічних груп під час наповнювання і фарбування величина адгезії зменшується внаслідок сил електростатичного відштовхування.

Таблиця 2. Адгезія покриття до сухого (С) та мокрого (М) напівфабрикату

№ пп	Напівфабрикат	ξ-потенціал, мВ	Акр		Акр-Кз		ПУ		Пу-Бк		ЗПУ	
			С	М	С	М	С	М	С	М	С	М
1	Голина	-0,3	250	75	235	65	240	85	215	80	265	90
2	Хромований	7,3	815	360	770	355	795	375	755	370	950	380
3	Нейтралізований	3,4	690	305	605	235	700	315	580	295	860	320
4	Наповнений	-3,8	770	335	760	305	730	330	665	345	905	385
5	Фарбований	-5,3	750	325	685	295	680	335	620	305	825	355
6	Жирований	-7,7	585	290	555	265	645	300	530	280	750	335
7	Краст	-6,2	545	225	515	210	580	260	535	225	645	270

Казеїн у даному випадку, всупереч існуючим літературним даним, не сприяє підвищенню адгезії за рахунок так званої спорідненості до колагену. Це можна пояснити можливою взаємодією казеїну з

МБМ-3, внаслідок чого знижується активність карбоксильних груп останнього. До того ж, казеїн підвищує гідрофільність покривної плівки, що помітно знижує адгезію до мокрої шкіри.

Поліуретанові плівкоутворювачі поступаються МБМ-3 за величиною адгезії до хромованого напівфабрикату, однак міцність зв'язування полімеру з наповненим, фарбованим чи жированим напівфабрикатом у поліуретанів значно вища, так само, як і адгезія до напівфабрикату типу «краст».

Цікавими є ЗПУ-плівкоутворювачі, котрі вміщують у своїй структурі азобарвники, зокрема ЗПУ-5 з аніонним темно-зеленим (АТЗ), що містить функціональні групи $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$ та $-SO_3H$. Завдяки присутнім активним групам і максимальному значенню електрокінетичного потенціалу ці плівкоутворювачі створюють на напівфабрикаті максимальну адгезію покриття.

Так, максимальне значення адгезії спостерігається для дубленого та наповненого напівфабрикату, що можливо за рахунок утворення хімічних зв'язків та електростатичних сил притягання. Після жирування та висушування значення адгезії зменшується, як і для всіх зразків, однак ЗПУ мають максимальну адгезію покриття до готової шкіри.

Слід також зазначити, що для всіх видів плівкоутворювачів існує тісний взаємозв'язок ($r = 0,93 \dots 0,99$) між загальною та мокрою адгезією, тобто між адгезією до сухої та мокрої шкіри (рис. 1).

В поліуретанових плівкоутворювачах превалює хімічна складова адгезії, однак, на відміну від ЗПУ, в системах ПУ та ПуБк складова А м зростає до певної межі, що пов'язано з повним блокуванням обмеженої кількості активних центрів поліуретану «Аквапол». Наявність значної кількості різних реакційноздатних груп у поліуретанбарвнику ЗПУ-5 (АТЗ) сприяє зростанню хімічної складової протягом усього технологічного циклу (рис. 2).

Як свідчать експериментальні дані, кожна технологічна обробка по-різному впливає на адгезію покриття (табл. 2). Адгезія покриття до м'якшеної голини практично не залежить від природи плівкоутворювача, і обумовлена насамперед силами, що виникають внаслідок механічного заклинювання полімеру та силами когезії полімеру і пучків колагенових волокон (складова *А мех*). Незначні відмінності показників пов'язані також з особливостями лицьової поверхні напівфабрикату, його пористістю, яка залежить від топографічних особливостей зразка.

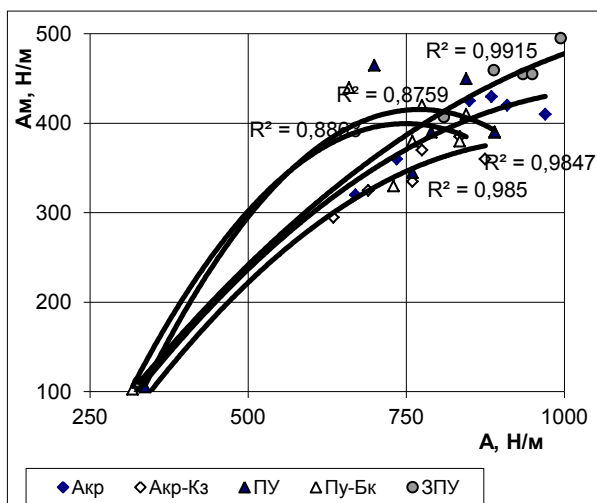


Рис. 1. Вплив природи плівкоутворювача на адгезію до сухої та мокрої шкіри

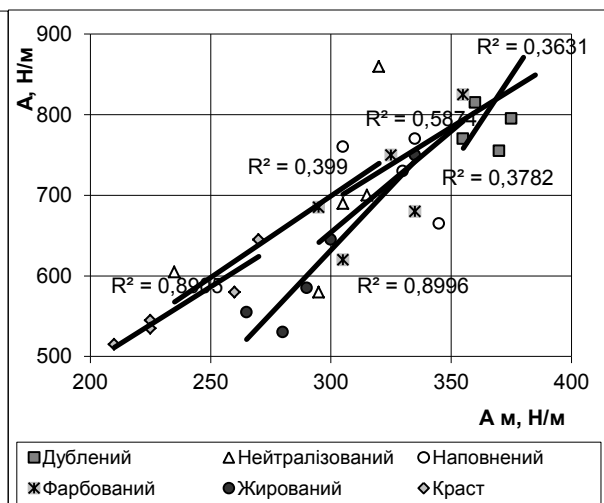


Рис. 2. Взаємозв'язок адгезії до сухої та мокрої шкіри на процесах обробки

Природа полімеру впливає на адгезію дубленого та нейтралізованого напівфабрикату, особливо в сухому стані. Очевидно, що дубильні сполуки хрому утворюють різноманітні хімічні зв'язки з активними функціональними групами плівкоутворювачів, що й відображається на показниках адгезії. На загальну адгезію впливають численні зв'язки, серед яких можуть бути водневі, Ван-дер-Ваальсові (VDV), та міцніші зв'язки типу координаційних та електровалентних. В них можуть приймати участь іони хрому, кислотні залишки та інші угруповання [9].

Зниження адгезії полімеру до нейтралізованого напівфабрикату в порівнянні з дубленим викликана як зміною заряду поверхні, так і, в першу чергу, тим, що при нейтралізації відбувається координування функціональних груп, зв'язаних з хромом, насамперед аміногруп, у внутрішню координаційну сферу хромового комплексу та зменшенням кількості активних центрів ймовірної взаємодії полімер–дерма (рис. 3).

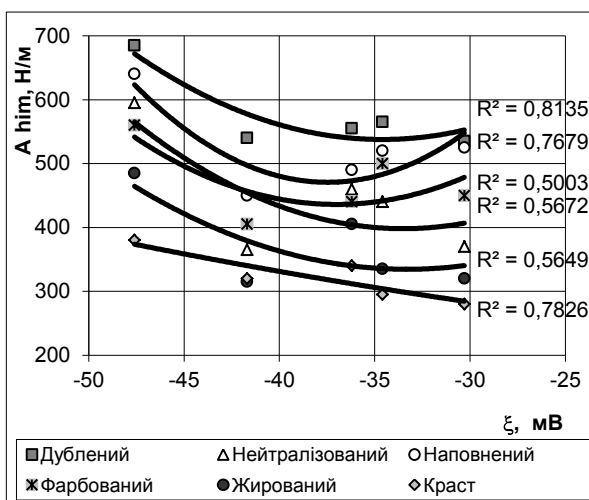


Рис. 3. Вплив дзета-потенціалу композиції на A_m та A_{him} складову адгезії на

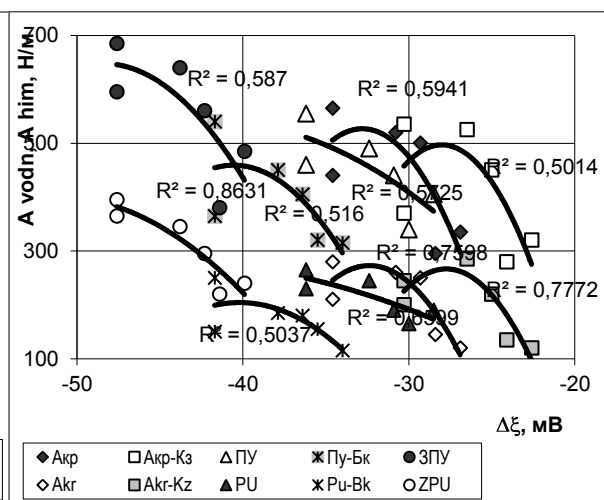


Рис. 4. Залежність складових адгезій A_{him} і A_{vodn} (верхні і нижні криві) від різниці

Зменшення хімічного зв'язування в мокрій шкірі за рахунок водневих зв'язків та VDV призводить до підсилення впливу електрокінетичного фактора (різниці дзета-потенціалів), що залежить від природи й структурних особливостей міцелоутворення досліджуваних плівкоутворювачів (рис. 4). Як видно, робота адгезії для ПУ та особливо для ЗПУ зростає із збільшенням різниці дзета-потенціалів на відміну від акрилатів, що мають оптимум в області, близькій до значень дзета-потенціалу композиції.

Процеси наповнення і додублювання рослинними дубителями і синтаними, як і фарбування, привносять у структуру напівфабрикату нові активні групи та змінюють заряд поверхні напівфабрикату. Так, мімоза, квебрахо й синтани збільшують кількість ОН-груп, а фарбування додає карбоксильні, гідроксильні та аміногрупи. Ці процеси істотно не впливають на адгезію покриття до шкіри в мокрому стані і сприяють її зростанню для шкіри в сухому стані, що свідчить про збільшення кількості зв'язків VDV та водневих у сухій шкірі між функціональними групами барвників, наповнювачів і дубителів з однієї сторони та групами полімеру – з іншої.

Присутність жирувальних речовин, як і очікувалось, спонукає до зниження адгезії завдяки підвищенню гідрофобності поверхні напівфабрикату і зростання абсолютного значення негативного електрокінетичного потенціалу шкіри (рис. 3).

Напівфабрикат «краст», виготовлений за стандартною технологією, тобто *вміщуючий* усі компоненти рідинного оздоблення (наповнювачі, барвники, жири тощо), характеризується значно нижчою адгезією, ніж попередні зразки. Це може свідчити про зменшення в напівфабрикаті числа активних функціональних груп, здатних до взаємодії з полімерами, оскільки в процесі сушіння відбувається додаткова взаємодія між структурними елементами дерми і матеріалами рідинного оздоблення, що й призводить до зменшення кількості реакційноздатних центрів шкіри й покриття.

Підтвердженням цьому є поступове зменшення питомої частки A_{him} складової адгезії на одиницю заряду, особливо для напівфабрикату після процесів рідинного оздоблення та «красту» (рис. 5).

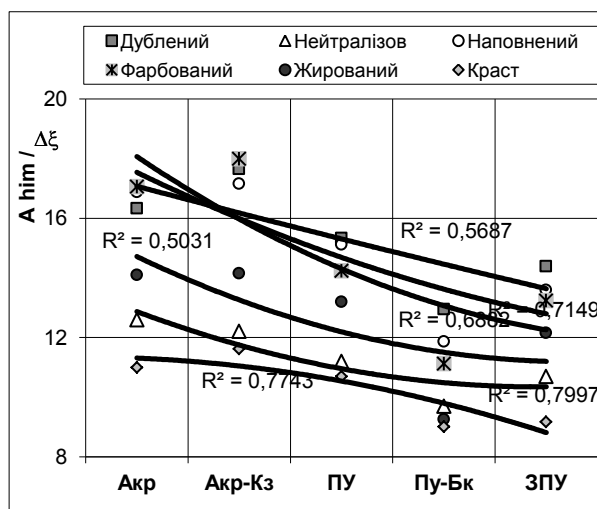


Рис. 5. Питома частка A_{him} складової адгезійної взаємодії

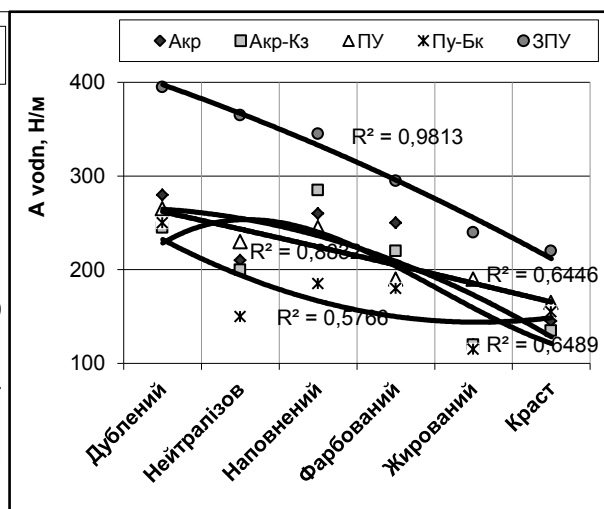


Рис. 6. Зміна складової адгезії на процесах обробки

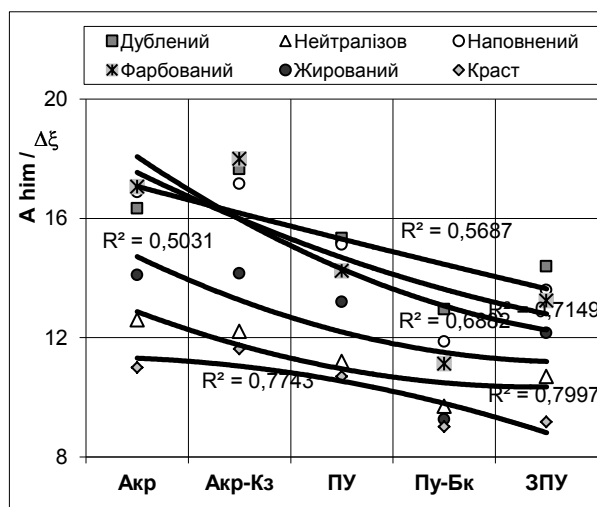


Рис. 5. Питома частка A_{him} складової адгезійної взаємодії

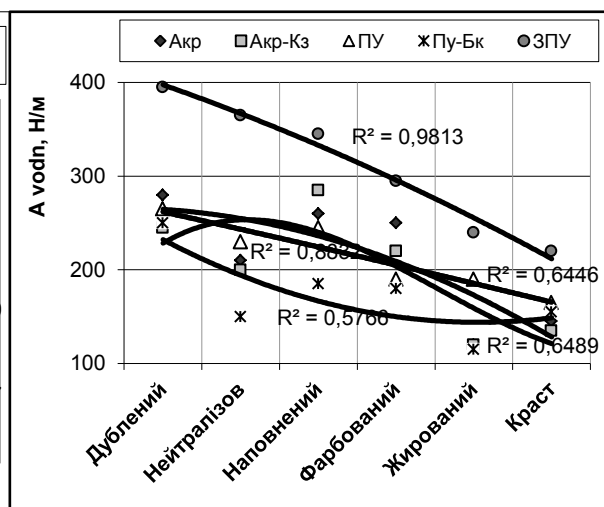


Рис. 6. Зміна складової адгезії на процесах обробки

Зменшення кількості активних центрів взаємодії в напівфабрикаті перед покривним фарбуванням призводить також до помітного, майже удвічі, зменшення $A_{\text{водн}}$ складової адгезії, тобто щільності гідротермонестійких зв'язків, внаслідок блокування ймовірних центрів утворення водневих зв'язків (рис 6). Однак, поліуретанбарвники ЗПУ завдяки наявності численних функціональних груп здатні утворювати значно більше водневих зв'язків у порівнянні з іншими покривними композиціями.

Виникнення додаткових зв'язків між ЗПУ та структурними елементами дерми має позитивно вплинути на фізико-механічні та експлуатаційні показники покриття, зокрема на його адгезію до шкіри, стійкість до механічних впливів та довговічність, а також на загальну якість готових шкір.

Висновки

На адгезію покриття до шкіри істотно впливають властивості лицьової поверхні шкіри, особливо її пористість, гідрофільність та різниця зарядів лицьової поверхні та покривної композиції. Дані властивості формуються під час дублення та фарбувально-жирувальних процесів. Значну роль в адгезійній взаємодії відіграє хімічна складова адгезійної міцності, яка характеризується наявністю та кількістю активних центрів взаємодії поверхневих шарів білкового субстрату й полімерного адгезиву.

Тому здатність шкіряного напівфабрикату до адгезійної взаємодії в період формування покриття повинна розглядатись як сумарний вплив усіх попередніх обробок, а результируючий ефект цієї здатності має включати ефективні складові кожної обробки та враховувати внесок кожного реагенту у створенні достатньої адгезійної міцності.

Результати досліджень є основою для теоретичного обґрунтування та розробки сучасних технологій оздоблення, які базуються на використанні ефективних матеріалів, здатних забезпечити високу адгезійну міцність покриття до шкіри за рахунок створення в адгезиві та субстраті значної кількості реакційноздатних центрів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зурабян К.М., Байдакова Л.И. Отделка кож. –М.: Легк. и пищ. пром-сть, 1984. –184 с.
2. Дубиновский М.З. Покрывное крашение кож. –М.: Легпромбытиздат, 1985. –121 с.
3. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. –М.: Химия, 1984. –224 с.
4. Веселовский Р.А. Регулирование адгезионной прочности полимеров. –К.: Наукова думка, 1988. –176 с.
5. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. –М.: Химия, 1969. –320 с.
6. Касьян Е.Є. Чинники адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі // Вісник КНУТД. –2009. –№1. –с. 66 – 72.
7. Касьян Е.Є. Властивості акрило-нітроцелюлозних композицій для оздоблення натуральних шкір // Вісник КНУТД. –2008. –№5 (43). –с.209–212.
8. Касьян Е.Є., Сміла А.В. Анілінове оздоблення шкір дисперсіями забарвлених поліуретанів // Вісник КНУТД. –2007. –№1. –с.57–64.
9. Сміла А.В., Касьян Е.Є. Дослідження взаємодії забарвлених поліуретанів з дермою шкіри // Вісник КНУТД. –2006. –№3. –с.72–80.

Надійшла 23.03.2009