

MODIFICATION OF COLAGEN-CONTAINING MATERIALS FOR FORMING WATER-RESISTANT PRODUCTS

A. Danylkovych

Kyiv National University of Technologies and Design

N. Khlibnikova

Cherkasy State Business College

Key words:

Leather velour

Fur velour

Hydrophobicizing

Physical and chemical properties

Total thermal resistance

Article history:

Received 16.09.2019

Received in revised form
30.09.2019

Accepted 07.10.2019

Corresponding author:

E-mail:

npnuht@ukr.net

ABSTRACT

Despite the wide range of chemical reagents that are recommended for the formation of waterproof leather and fur materials, there is an objective need to conduct appropriate systematic research in obtaining natural materials for products from various types of collagen-containing raw materials. The aim of research is the development of technologies for the formation of waterproof leather and fur velour materials using alkene-maleic polymer.

The object of research is the physicochemical processes for the manufacture of various types of velour materials of high water resistance from cattle raw materials — a chrome tanning bull after cutting semi-finished product to a thickness of 2 mm and a syntan-tannine filling and a similar filling thickness of 1.1—1.2 mm. Modified leather velour was obtained by treating semi-finished product with an alkene-maleic polymer in the working solution, and the fur velour — by spraying its solution on the pile surface of the semi-finished product. Modified materials are characterized by high rates of dynamic resistance, which for leather velour and skin fabric of fur velour are large compared to non-hydrophobic materials 50 and 28 times, respectively, and exceed other unmodified physical and chemical properties. The increased heat-shielding properties and the stability of the physicochemical parameters of the fur velour under conditions of high humidity are due to the dispersing and hydrophobic effect on the skin structure of the alkene-maleic polymer.

The results of the formation of leather and fur velour materials for the manufacture of footwear and clothing products give ground for conducting technological tests in semi-production conditions and the manufacture of products for operation in conditions of high humidity.

МОДИФІКАЦІЯ КОЛАГЕНВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ВОДОСТІЙКИХ ВИРОБІВ

А. Г. Данилкович

Київський національний університет технологій та дизайну

Н. Б. Хлєбнікова

Черкаський державний бізнес-коледж

Незважаючи на широкий асортимент хімічних реагентів, які рекомендуються для формування водостійких шкіряних і хутрових матеріалів, існує об'єктивна необхідність у проведенні відповідних систематичних досліджень при отриманні натуральних матеріалів для виробів з різних видів колагенвмісної сировини.

У статті розроблено технології формування водостійких шкіряних і хутрових велюрових матеріалів з використанням алкенмалеїнового полімеру. Об'єктом дослідження є фізико-хімічні процеси виготовлення різного виду велюрових матеріалів підвищеної водостійкості з сировини великої рогатої худоби — бичка хромового дублення після стругання напівфабрикату на товщину 2 мм та синтанно-танідного наповнювання і напівгрубошерстої овчини аналогічного наповнення товщиною 1,1—1,2 мм. Модифікований шкіряний велюр отримували шляхом оброблення напівфабрикату алкенмалеїновим полімером у робочому розчині, а хутровий велюр — при розпилюванні його розчину на ворсовій поверхні напівфабрикату. Модифіковані матеріали характеризуються високими показниками динамічного опору, які для шкіряного велюру і шкірної тканини хутрового велюру є більшими порівняно з негідрофобізованими матеріалами відповідно в 50 і 28 разів, а за комплексом інших фізико-хімічних властивостей перевищують немодифіковані. Підвищення теплозахисних властивостей і стабільність фізико-хімічних показників хутрового велюру в умовах високої вологості обумовлене диспергуючою і гідрофобізуючою дією на структуру шкірної тканини алкенмалеїнового полімеру.

Отримані результати з формування шкіряних і хутрових велюрових матеріалів для виготовлення взуттєвих і одягових виробів дають підстави для проведення технологічних випробувань у напіввиробничих умовах і виготовлення виробів для експлуатації в умовах підвищеної вологості.

Ключові слова: *шкіряний велюр, хутровий велюр, гідрофобізація, фізико-хімічні властивості, сумарний тепловий опір.*

Постановка проблеми. У зв'язку з підвищеним попитом на шкіряні та хутрові матеріали з комплексом високих експлуатаційних властивостей виникає об'єктивна проблема у розробленні ефективних технологій підвищення їх якості та конкурентоспроможності виготовлення. Зважаючи на це, особлива увага приділяється матеріалам, що експлуатуються в умовах підвищеної вологості. Це досягається шляхом наукового пошуку нових хімічних реагентів та їх раціонального використання. Для ефективного пошуку шляхів досяг-

нення якості отриманих шкіряних і хутрових матеріалів необхідною умовою при розробленні відповідних технологій має бути їх характеристика за комплексом фізико-механічних і гігієнічних показників. Водночас слід відзначити, що процес модифікації такого типу матеріалів у повному технологічному циклі їх виготовлення має відбуватись на стадії додублювання—наповнювання—жирування. З цією метою використовуються складні композиції, що включають інгредієнти різного хімічного складу органічної та неорганічної природи. Однак у зв'язку з відсутністю наукового підходу при виборі ефективних гідрофобізуючих реагентів та їх композицій виникає актуальна необхідність у розробленні наукових основ формування водостійких шкіряних і хутрових матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. При формуванні водостійких шкір використовують широкий асортимент хімічних матеріалів, у тому числі естери жирних і оксикарбонових кислот, їхні похідні, оксиетілові жирні кислоти, азотмісткі сполуки, поліметилсилоксанові каучуки, фторкарбонів полімери, фтормісткі силани, композиції на основі солей алюмінію, парафінів і восків тощо [1]. Відомо також застосування поліорганосилоксанів з поліакрилатами й амідами жирних кислот при їх фіксації солями алюмінію чи цирконію [2]. Використання фтормістких силанів і полімерів на основі фторкарбонових кислот [3] дає можливість підвищити експлуатаційні властивості натуральних матеріалів, зокрема шкіряного спилку для верху взуття. Фторсилан і фторсилоксан надають стійкий гідрофобний ефект шкірній тканині хутра [4] з підвищенням її міцності. При цьому в три рази знижуються намокання і вологоємність, суттєво підвищується опір до водопомокання та пружність волосу без зниження гігієнічних властивостей.

Застосування для підвищення водостійкості напівфабрикату поліетилгідроксилосаноакрилатних полімерів [5] забезпечує дубильний і плівкоутворювальний ефекти завдяки активним силановим, карбонільним, карбоксильним гідроксильним групам, які вступають у взаємодію з аміногрупами дерми. При застосуванні композиції кремнійорганічних сполук, модифікованих фтортолуолом, досягається значне зниження водопомокання шкіри в динамічних умовах [6]. Так, при виготовленні шкір світлих кольорів максимальний гідрофобний ефект досягається при застосуванні фторвуглецевих сполук [7] після додублювання напівфабрикату акриловими полімерами і танідами. У [8] на стадії додублювання і жирування хромового напівфабрикату використано кополімер акрилової кислоти і гідрофобних акрилатних мономерів різного хімічного складу. Встановлено ефективний вплив на підвищення ступеня наповнення, водостійкості, пластичності та механічної міцності кополімерів з прямими вуглеводневими ланцюгами. При цьому найбільший гідрофобний ефект досягається при довжині бічного ланцюга більше ніж C_{16} .

Для підвищення водостійкості та брудовідштовхування шкіри відомо [8] використання гібридних поліфункціональних поліуретанів орґано-неорґанічних амфідільних полімерів з гідрофобними, олеофобними і гідрофільними

радикалами. Однак після такої модифікації підвищується жорсткість матеріалу та погіршується його зовнішній вигляд.

Отже, незважаючи на широкий асортимент хімічних реагентів, які рекомендуються для формування водостійких шкіряних і хутрових матеріалів, існує об'єктивна необхідність у проведенні відповідних систематичних досліджень при отриманні натуральних матеріалів для виробів з різних видів колагенвмісної сировини.

Мета дослідження: розроблення технологій формування водостійких шкіряних і хутрових велюрових матеріалів з використанням алкенмалеїнового полімеру.

Викладення основних результатів дослідження. Як об'єкти дослідження використані велюрові матеріали різного виду. Шкіряний велюр отриманий з напівфабрикату великої рогатої худоби (ВРХ) — бичка хромового дублення після стругання напівфабрикату на товщину 2 мм та синтаннотанідного наповнювання. Для хутрового велюру овчини (ХВО) використано напівфабрикат хромового дублення напівгрубошерстої овчини аналогічного наповнення товщиною 1,1—1,2 мм. Хімічний склад об'єктів дослідження наведено в табл. 1. Хутровий велюр відрізняється від шкіряного наявністю волосяного покриву й товщиною шкірної тканини.

Таблиця 1. Хімічний склад напівфабрикату для шкіряного і хутрового велюру

Показник	Напівфабрикат	
	ВРХ	овчини
Температура зварювання, °С	107	82
Масова частка ¹ , %, вологи	14,6	13,2
- оксиду хрому (III)	3,9	2,8
- речовин, що екстрагуються органічними розчинниками (без полімерних сполук)	16,3	11,3 ²
pH водної витяжки шкірної тканини ³	—	3,4

Примітка: 1 — в перерахунку на абсолютно суху речовину; 2 — нез'язаних жирових речовин; 3 — нефарбованих шкур.

Для модифікації колагенвмісних матеріалів застосовано полімер на основі α -алкенів C_{20-24} і малеїнового ангідриду (АМ полімер) з середньочисловою молекулярною масою $38 \cdot 10^3$. Гідрофобізуючий ефект модифікованих матеріалів оцінювали комплексом фізико-хімічних методів дослідження. Динамічне водопромокання матеріалів визначали на приладі марки ПВД-2 (РФ) за тривалістю промокання при швидкості деформування зразків 70 подвійних ходів на хвилину. Намокання матеріалу в статичних умовах визначали за збільшенням маси через 2 і 24 год [10]. Там же описані методики фізико-механічних і гігієнічних властивостей, а також сумарного теплового опору для хутрового велюру, визначеного на приладі моделі ПТС-225 (РФ). Міцність і деформаційні властивості отриманих матеріалів оцінювали на розривній машині РТ-250М (РФ) при швидкості деформування 80 мм/хв. Гідроброблення ХВО проводили аналогічно текстильним матеріалам протя-

гом 10 хв шляхом розбризкування води за температури 24—26°C за стандартом ISO 4920:2012.

Модифікацію шкіряного велюру проводили шляхом оброблення нейтралізованого напівфабрикату хромового дублення у робочому розчині при наповненні за наявності гідрофобізуючого реагенту. Як контрольний варіант використано оброблення напівфабрикату в синтанно-танідній композиції з додаванням аніонактивного жирувального матеріалу «Провол WA» фірми «Zschimmer&Schwarz GmbH&Co KG» (ФРН). Велюр овчини обробляли шляхом розпилення водно-органічного розчину модифікатора 8% концентрації з витратою 60 г/м² ворсової поверхні. Наступна фіксація алкенамалеїнового полімеру проводилась 10-відсотковим розчином алюмокалієвого галууну за витрати 20 г/м². Після 12 год пролежування зразки підсушували за температури 40—45°C до вологості 16—18%. Шкіряні зразки після наповнення-гідрофобізації в барабані, видалення вологи до 24—26% розминали у рухомому барабані протягом 2,0—2,5 год і досушували у вільному стані до вологості 14—16% за температури 30—35°C. Для створення ворсової поверхні велюру напівфабрикат підлягав шліфуванню з використанням відповідного номера шліфувального полотна. Фінішне оброблення зразків проводили на витягувально-м'якшильній машині вібраційного типу 07783/P2 «Mollisana» фірми Svit (Чехія). Орієнтація ворсу на поверхні матеріалу досягалась за допомогою щітки.

Перед дослідженням властивостей велюрових зразків проводили їх кондиціонування в нормальних умовах [10]. Результати дослідження властивостей модифікованого шкіряного велюру наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Фізико-хімічні властивості шкіряного велюру

Показник	Пластифікатор	
	АМ полімер	Провол WA
Водопромокання в динамічних умовах, хв	90,0	1,8
Намокання, %, через год 2	7,4	81,0
Намокання, %, через год 24	29,0	87,0
Межа міцності при розтягуванні, МПа, у стані:		
- сухому	29,0	26,0
- мокрому	27,0	21,0
Відносне повне подовження при напруженні 9,8 МПа, %, у стані:		
- сухому	29,0	26,0
- після 24 год намокання	33,0	41,0
Відносне повне подовження при розриві, %, у стані:		
- сухому	62,0	57,0
- мокрому	69,0	72,0
Повітропроникність, 10 ⁻⁶ м ³ /(м ² ·с)	1,89	1,58
Паропроникність, 10 ⁻⁶ кг/(м ² ·с)	3,6	5,0
Пористість, %	56,0	51,0

З наведених даних видно, що опір водопромоканню шкіряного велюру після модифікації збільшується у 50 разів, в той час як опір статистичному

намоканию протягом 2 і 24 год збільшується, відповідно, в 11 і 3 рази. Це може свідчити про суттєвий гідрофобізуючий ефект при використанні модифікуючої композиції. Це також підтверджує характер зміни фізико-механічних властивостей отриманого шкіряного велюру, що виражається в меншій різниці між показниками міцності матеріалу гідрофобізованих зразків у сухому і мокрому стані порівняно з вихідними зразками. Аналогічні ефекти спостерігаються і в деформаційних властивостях матеріалу. Водночас спостерігається кореляція і між показниками повітропроникності та пористості. Однак паропроникність модифікованих зразків неадекватно змінюється зі зміною їх пористості, оскільки механізм дифузії парів води обумовлений як характером розподілу пор за розмірами, так і ступенем гідрофобності поверхні пор.

Отже, характер зміни комплексу досліджених фізико-хімічних властивостей модифікованих вихідних зразків шкіряного велюру після його наповнення–жирування з використанням алкенмалеїнового полімеру свідчить про суттєве підвищення водостійкості отриманого шкіряного матеріалу.

Використання методу розпилення гідрофобізуючого алкенмалеїнового полімеру для хутрового велюру дало можливість спростити технологію його модифікації. В табл. 3 наведено результати дослідження властивостей модифікованого хутрового велюру овчини порівняно з емульсією індустріального масла I-12A з 10 мас. % поверхнево-активної речовини.

Таблиця 3. Фізико-хімічні властивості хутрового велюру овчини

Показник	Пластифікатор	
	АМ полімер	I-12A
Водопромокання в динамічних умовах, хв	28,0	1,0
Намокання, %, через 2 год	30,0	58,0
Межа міцності, МПа, в стані:		
- сухому	10,6	8,2
- мокрому	10,3	7,4
Подовження при 4,9 МПа, %, в стані:		
- сухому	52,0	37,0
- після 24 год намокання	57,0	68,0
Подовження при розриванні, %, в стані:		
- сухому	62,0	60,0
- в мокрому стані	69,0	72,0
Повітропроникність, $10^{-6} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	0,29	0,25
Паропроникність, $10^{-6} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	5,3	6,4
Пористість, %	64,0	57,0

Динамічне водопромокання модифікованого хутрового велюру в 28 разів стійкіше для зразків хутрової овчини, отриманої за промисловою технологією, але у 3,2 раза поступається модифікованим зразкам шкіри. Це пояснюється особливостями технологій модифікації шкіряного і хутрового велюру при суттєво більшій товщині шкіряного матеріалу. Досягнутий ефект зумовлений також двосторонньою дифузією гідрофобізуючого полімеру в структуру напівфабрикату в першому випадку й односторонньою — у другому.

Про гідрофобний ефект модифікуючого полімеру для хутрового велюру також свідчить менше значення між показниками міцності й деформації для

гідрофобізованого та звичайного жирування до і після гідрооброблення. При цьому збільшення абсолютних значень деформації у мокрому стані зумовлене вищим ступенем орієнтації елементів структури шкірної тканини при деформуванні матеріалу. Як і для шкіряного велюру величини повітро- і паропроникності змінюються неадекватно одна відносно одної. Водночас гідрофобізований хутровий велюр характеризується вищим значенням пористості в результаті формування структури шкірної тканини з більшим ефектом диспергування її елементів при використанні АМ полімеру.

Суттєвий вплив на теплозахисні властивості хутрового велюру має стан волосяного покриву. Про це свідчить незначна різниця сумарного теплового опору гідрофобізованого хутрового велюру до і після гідрооброблення. В той час як хутровий велюр, отриманий жируванням напівфабрикату емульсією I-12A, характеризується зменшенням цього показника в 3,2 раза (рис. 1).

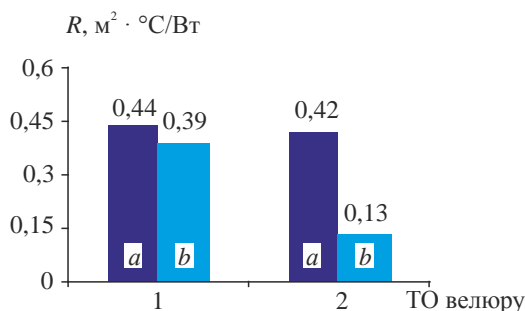


Рис. 1. Залежність сумарного теплового опору (R) від типу оброблення (ТО) іа стану хутрового велюру: 1 — АМ полімер; 2 — I-12A+ПІАР; a — до гідрооброблення; b — після гідрооброблення

Теплозахисний ефект гідрофобізованого хутрового велюру зумовлений суттєвим вкладом гідрофобізації шкірної тканини, яка захищає волосяний покрив від намокання, в теплоізоляційні властивості модифікованого хутрового велюру. Такий хутровий матеріал при використанні для одягових виробів надає їм підвищених теплозахисних властивостей у процесі їх експлуатації.

Отже, завдяки гідрофобізації колагену дерми з використанням алкенмалеїнового полімеру можна отримати шкіряні та хутрові матеріали з підвищеною їх стійкістю до водопомокання.

Висновки

Розроблені технології отримання підвищеної водостійкості шкіряного велюру зі шкур великої рогатої худоби — бичка і хутрового велюру з напівгрубошерстої овчини з використанням алкенмалеїнового полімеру, що відрізняються способом використання гідрофобізуючого реагенту. При формуванні шкіряного велюру гідрофобізуючий реагент використовувався у технологічному розчині на стадії наповнювання-жирування, а для хутрового велюру — шляхом його розпилювання.

Встановлено, що модифікований шкіряний велюр характеризується меншим значенням динамічного водопомокання у 50 разів порівняно з викорис-

танням аніоноактивного жирувального реагенту «Провол WA», що використовується в технології виготовлення еластичних шкір. Характер зміни комплексу фізико-хімічних властивостей отриманого матеріалу свідчить про суттєвий гідрофобізуючий ефект алкенмалеїнового полімеру при формуванні матеріалу підвищеної водостійкості. Підвищення теплозахисних властивостей і стабільність фізико-хімічних показників хутрового велюру в умовах високої вологості обумовлено диспергуючо-гідрофобізуючою дією на структуру шкірної тканини алкенмалеїнового полімеру.

Отримані результати з формування шкіряних і хутрових велюрових матеріалів для виготовлення взуттєвих і одягових виробів дають підстави для проведення технологічних випробувань у напіввиробничих умовах і виготовлення виробів для експлуатації в умовах підвищеної вологості.

Список літератури

1. Николаенко Г. Р. Современные методы гидрофобизации натуральных материалов лёгкой промышленности. *Вестник Казанского технического университета*. 2014. С. 79—83.
2. Meyndt Renate, Germann Heinz-Peter. The hydrophobing of chrome-free leather. *World Leather*. 2007. No 8. 49—50, 52—54.
3. Низамова З. К., Калинин М. В., Евсюкова Н. В. и др. Оценка эффективности препаратов для поверхностной гидрофобизации спилка. *Кожевенно-обувная промышленность*. 2012. № 2. С. 18—19.
4. Евсюкова Н. В., Воробьёва И. В., Полухина Л. М. и др. Гидрофобизация кожевенно-мехового полуфабриката фторсодержащими функциональными силанами и силксанами. *Дизайн и технологии*. 2009. № 11. С. 68—72.
5. Джураев А. М., Кадиров Т. Ж., Тошев А. Ю. Влияние гидрофобизации на эксплуатационные свойства кож для верха обуви. *Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование*. 2015. С. 48—54.
6. Ермоленко Н. В. О влиянии фторсодержащего соединения на гидрофобные свойства кожи. *Кожевенно-обувная промышленность*. 2003. № 3. С. 30—31.
7. Vania F. M. Silva, Mayerlys Moncada, Antonio Crispim, T. Cruz, Filipe Crispim. Studies on waterproofing wet-white leather. *Leather and Footwear Journal*. 2018. 18(2):149—152. <https://doi.org/10.24264/lfj.18.2.10>.
8. Du J., Huang C., Pen B. Influence of hydrophobic side chain structure on the performance of amphiphilic acrylate copolymers in leather-making. *SLTC journal*, V. 100, 2. 2016. P. 67—72.
9. Casas C., Bou J., Ollé L., Bacardit A. Development of nanocomposites with self-cleaning properties for textile and leather. *SLTC journal*, V. 102, 1. 2018. P. 33—41.
10. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: 2 вид., перероб. і доп.: навч. посіб. Київ: Фенікс, 2006. 340 с.