

**ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ ПОКРИВНОГО ФАРБУВАННЯ ШКІР
МОДИФІКОВАНИМИ ПОЛІАКРИЛОУРЕТАНАМИ**

Е. С. КАСЬЯН, А.В.СМІЛА

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті наведено результати досліджень впливу компонентів покривних композицій на основі акрилоуретанових плівкоутворювачів на показники покриття на шкірі. За допомогою математичного моделювання експерименту та багатокритеріальної оптимізації визначено оптимальні склади покривних композицій та оптимальні параметри емульсійного оздоблення

Хімічна модифікація поліакрилатів шляхом структурування, тобто введення в їх структуру певної кількості активних груп з утворенням зшивок між ланцюгами лінійних полімерів, дозволяє змінювати фізико-механічні характеристики поліакрилатів та розширити їх температурний інтервал еластичності шляхом підвищення термостійкості полімерів. [1].

Перевагами оздоблення поліуретанами є їх висока механічна міцність, еластичність, термо- і морозостійкість, зносостійкість, легкість в експлуатації і догляду за виробами зі шкіри та ін. Високі еластичні властивості поліуретанів у широкому діапазоні температур, хороша міцність, висока адгезія до різних волокнистих матеріалів, а також хороша плівкоутворювальна здатність дозволяють використовувати їх для оздоблення шкіри [2].

Застосування акрилоуретанових композицій для емульсійного оздоблення шкіряного напівфабрикату дозволяє поєднати позитивні властивості кожного компонента (поліакрилату й поліуретану) і завдяки унікальним властивостям поліуретанів, отримати необхідні для оздоблення шкіряного напівфабрикату плівкоутворювальні матеріали, які б володіли перевагами окремих складових, тобто формували покриття з високими, як у поліуретанів, фізико-механічними й термодинамічними характеристиками та задовольняли, як поліакрилати, хорошим гігієнічним властивостям покривних плівок [387*].

У роботі [3] показана можливість модифікації акрилових і акрилоуретанових плівкоутворювачів структуруючими агентами та азобарвниками, що дає змогу отримати забарвлені плівкоутворювачі з активними функціональними групами, здатними до взаємодії при формуванні покриття на шкірі. Таке структурування акрилових і акрилоуретанових полімерів комплексними сполуками та азосполуками ароматичного ряду сприяє покращанню їх фізико-механічних, реологічних та гідрофільних властивостей і, таким чином, забезпечує отримання покриття на шкірі з необхідними технологічними та експлуатаційними характеристиками. Надалі постає питання розробки параметрів процесу покривного фарбування з використанням даних матеріалів.

Об'єкти та методи дослідження

В дослідженнях для створення покривних композицій у якості плівкоутворювачів використано співполімерну акрилову емульсію МБМ-3 (ТУ 6-01-196-89), сухий залишок – 38,5 %, рН розчину – 4,35 та акрилоуретановий плівкоутворювач Німавел-26 (ТУ 2241-048-05800142-2000), сухий залишок – 20,26 %, рН розчину – 6,2. Ці матеріали мають хороші плівкоутворювальні властивості, добре змішуються з акриловими та уретановими плівкоутворювачами. Структуруючими агентами служили комплексні сполуки основний сульфат хрому ОСХ (ОСТ 6-18-219-82) та маскований лимонною кислотою

сульфатотитанілат амонію СТА (ТУ 95.290-79). Для модифікації плівкоутворювачів структуруючі агенти й азобарвники брали в еквімолярному співвідношенні.

Для розробки оптимального складу покривних композицій та параметрів покривного фарбування використано метод математичного планування ЦКРП, регресійний аналіз, багатокритеріальну оптимізацію і статистичну обробку результатів експерименту [4, 5]. Визначення показників розробленого покриття виконано відповідно до вимог Держстандарту [6] за існуючими методиками [7].

Постановка завдання

Метою дослідження є визначення впливу природи плівкоутворювача і структуруючих агентів на показники покриття на шкірі та розробка на основі цих даних параметрів покривного фарбування модифікованими покривними композиціями.

Результати та їх обговорення

Дослідження показали, що модифікація акрилоуретанів структуруючими агентами і барвниками суттєво впливає на адгезію і термостійкість покриттів (рис. 1). Структуруючий агент СТА і азобарвник впливають на адгезійні властивості більшою мірою, підвищуючи адгезію до мокрої шкіри на 18...24 % для плівкоутворювачів МБМ-3Е та Німавел-26. ОСХ впливає на адгезію дещо слабше – на 13...19 %, що пояснюється його сильнішою взаємодією з барвником у порівнянні з СТА. Тому ОСХ блокує більшу кількість активних груп, залишаючи меншу можливість активним групам барвника взаємодіяти зі структурними елементами дерми.

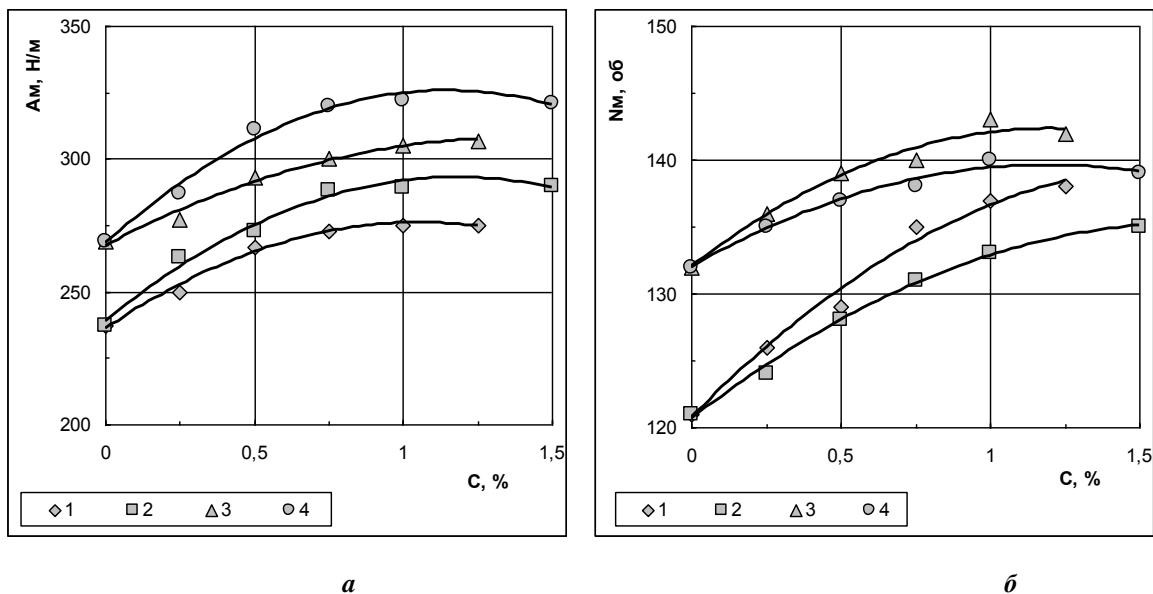


Рис. 1. Вплив структуруючих агентів ОСХ (1, 3) і СТА (2, 4) на адгезію (а) і термостійкість (б) акрилового (1, 2) та акрилоуретанового (3, 4) покриття

Обидві модифікуючі системи підвищують термостійкість покриття, однак акриловий полімер піддається сильнішій модифікації завдяки більшій мольній концентрації карбоксильних груп у порівнянні з акрилоуретаном. У результаті цього термостійкість модифікованого акрилового полімеру значно зростає (на 15...18 °С) у порівнянні з немодифікованим МБМ-3Е.

Поліакрилоуретан має значно вищу термостійкість за рахунок уретанової складової, тому модифікатори діють менш інтенсивно у порівнянні з поліакрилатом, хоча за абсолютними значеннями термостійкість акрилоуретанового покриття значно вища, ніж акрилатного (рис. 1 б). Отримані результати

дослідження підтверджують висновки попередніх робіт [3, 8] про ефективність використання саме акрилоуретанових полімерів для формування покриття на шкірі.

Отже, для розробки покривної композиції використано акрилоуретановий плівкоутворювач Німавел-26, структуруючі агенти ОСХ в межах 0,25...1,0 % та СТА – 1,0...1,5 % маси полімеру. Вміст казеїну вибрано, користуючись результатами попередніх досліджень, у межах 0...10 % маси полімеру, а витрату покривної композиції – 150...250 мг/дм².

З метою визначення оптимальних параметрів покривного фарбування проведено його оптимізацію з використанням ЦКРП другого порядку [4]. Факторами впливу вибрано: x_1 – загальна витрата покривної композиції, мг/дм²; x_2 – вміст казеїну, %; x_3 – вміст структуруючого агенту, % (табл. 1).

Таблиця 1. Характеристика плану

Характеристика	x_1 , мг/дм ²	x_2 , %	x_3 , %
Основний рівень	200	5	0,5
Інтервал варіювання	50	5	0,25
Верхній рівень	250	10	0,75
Нижній рівень	150	0	0,25

Функціями відгуку в математичних моделях процесу емульсійного оздоблення вибрано наступні якісні показники покриття: Y_1 – адгезія до мокрої шкіри, Н/м; Y_2 – стійкість до багаторазового вигину, тис. вигинів; Y_3 – стійкість до мокрого тертя, оберти; Y_4 – термостійкість покриття, °С.

У результаті реалізації плану експерименту отримані математичні моделі (1) - (4) складу покривної композиції та її витрати на властивості емульсійного покриття.

$$Y_1 = 289,3 - 4,87X_1 + 8,08X_2 + 15,93X_3 + 3,75X_1X_2 - 5,73X_1^2 - 8,38X_2^2 - 3,08X_3^2 \quad (1)$$

$$Y_2 = 68,66 - 1,91X_1 - 4,01X_2 + 4,16X_3 - 1,67X_1^2 \quad (2)$$

$$Y_3 = 169,6 + 0,91X_1 - 4,16X_2 + 7,35X_3 - 2,5X_2X_3 - 5,58X_2^2 - 1,48X_3^2 \quad (3)$$

$$Y_4 = 141,6 + 0,95X_1 - 1,86X_2 + 3,24X_3 - 1,3X_1^2 - 1,66X_2^2 - 1,28X_3^2 \quad (4)$$

Приведені коефіцієнти регресії математичних моделей (1) – (4) свідчать (табл. 2), що на процес формування покриття найпомітніше впливає фактор X_3 , тобто вміст структуруючого агенту в покривній композиції, і найслабше фактор X_1 – загальна витрата покривної композиції. Причому, збільшення товщини покриття впливає негативно на його адгезію та стійкість до багаторазового вигину. На решту параметрів товщина покриття має незначний позитивний вплив.

Збільшення вмісту казеїну в композиції покращує лише адгезію покриття до шкіри, однак негативно впливає на усі інші його характеристики, особливо на стійкість до мокрого тертя і багаторазового вигину, що пов'язано з гідрофільною природою казеїну і крихкістю утворених казеїнових плівок. Досліджувані фактори впливу є найбільш вагомими для стійкості до багаторазового вигину, а найменш вагомими – для термостійкості покриття.

Таблиця 2. Приведені (питомі) коефіцієнти регресії

Вихідні параметри	X_1	X_2	X_3	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	X_1^2	X_2^2	X_3^2
Адгезія до мокрої шкіри	-0,17	0,28	0,55	0,13	0	0	-0,20	-0,29	-0,11
Стійкість до багатозразового вигину	-0,28	-0,58	0,61	0	0	0	-0,04	0	0
Стійкість до мокрого тертя	0,05	-0,25	0,43	0	0	-0,15	0	-0,33	-0,09
Термостійкість	0,07	-0,13	0,23	0	0	0	-0,09	-0,12	-0,09

Цілком вірогідно, що термостійкість досліджуваних полімерів залежить головним чином від їх хімічної природи, наявності у їх структурі активних функціональних груп, здатних утворювати міжмолекулярні зв'язки та ступеня насичення полімеру міжмолекулярними зшивками.

Обробка регресійних моделей (1) – (4) дала змогу визначити параметри покривного фарбування у кодованих і натуральних одиницях, за яких досліджувані показники покриття $Y_1 - Y_4$ набувають максимальних значень (табл. 3). Максимумам кожного з чотирьох показників покриття відповідають різні значення витрати покривної композиції та вмісту казеїну в ній, однак усі вони досягаються при максимальному вмісті (верхньому рівні плану) структуруючого агента.

Таблиця 3. Оптимальні фактори та показники акрилоуретанового покриття

Показник покриття	Кодовані			Натуральні			Y_{max}	Y_{opt}	Y_{exp}
	X_1	X_2	X_3	x_1 , мг/дм ²	x_2 , %	x_3 , %			
Адгезія до мокрої шкіри, Н/м	-0,2	0,36	1,0	190,0	6,8	0,75	303,75	301,5	305
Стійкість до багатозразового вигину, тис. вигинів	-0,65	-1,0	1,0	167,5	0,0	0,75	76,6	73,7	72
Стійкість до мокрого тертя, оберти	-0,14	-0,59	1,0	193,0	2,1	0,75	177,5	176,4	170
Термостійкість, °С	0,54	-0,62	1,0	227,0	1,9	0,75	144,5	143,1	142
Оптимальний варіант	-0,41	-0,12	1,0	179,5	4,4	0,75	-	-	-
Оптимальний варіант (експерим. значення)	-0,4	-0,1	1,0	180,0	4,5	0,75	-	-	-

Подальше збільшення значення фактора X_3 вище верхнього рівня плану (табл. 1) має сприяти зростанню показників покриття, однак при цьому знижуються фізико-механічні характеристики покривної плівки (рис. 2), що може негативно вплинути на його міцнісні характеристики. Тому при оптимізації параметрів процесу оздоблення слід накласти обмеження верхньої області фактора X_3 на межі верхнього рівня.

Багатокритеріальна оптимізація з використанням узагальненої функції бажаності за критерієм Харингтона дозволила визначити оптимальні параметри процесу оздоблення і оптимальні Y_{opt} показники акрилоуретанового покриття (табл. 3). При цьому значення узагальненої функції бажаності D становить 0,72...0,75, що за шкалою бажаності є хорошим показником [4] (рис. 2). Експериментальні значення вихідних змінних, отриманих за оптимальним варіантом оздоблення, цілком корелюють з розрахунковими значеннями цих показників (табл. 3).

Оптимальна область параметрів покривного фарбування при фіксованому факторі $X_3 = 1,0$ (рис. 2) свідчить, що при використанні у покривній композиції поліакрилоуретану Німавел-26, модифікованого структуруючим агентом ОСХ і барвником барвахром коричневий Ж, оптимальними є наступні параметри процесу емульсійного оздоблення: загальна витрата покривної композиції –

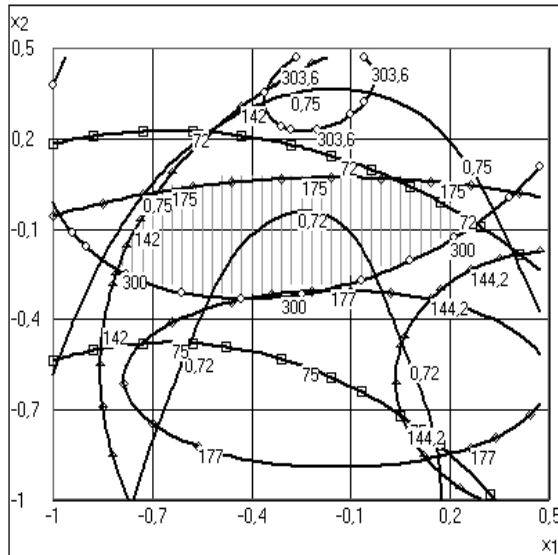


Рис. 2. Діаграма оптимальної області параметрів емульсійного оздоблення і показників акрилоуретанового покриття

– D ($-0,5...-0,4$); вміст казеїну – ($-0,1...-0,05$); вміст структуруючого агента ОСХ – $0,75...1,0$, або в натуральних координатах: вміст казеїну – $4,5...4,75\%$, ОСХ – $0,7...0,75\%$ при загальній витраті покривної композиції $175...180$ мг/дм².

У зазначених межах досліджувані показники покриття (функції $Y_1 - Y_4$) набувають високих значень, що цілком задовольняє технологічним вимогам до оздоблення натуральних шкір. За необхідності інтервал значень параметрів процесу оздоблення можна розширити до меж оптимальної області параметрів, що не призведе до помітного зниження оптимальних показників акрилоуретанового покриття.

Висновки

1. Модифікація акрилоуретанових плівкоутворювачів структуруючими агентами та азосполуками ароматичного ряду дозволяє отримати полімерні матеріали з активними функціональними групами, здатними до взаємодії при формуванні покриття на шкірі. Таке структуровання полімерів дозволяє покращити їх адгезійні властивості і термостійкість і, таким чином, забезпечити отримання покриття на шкірі з необхідними якісними показниками.

2. Визначено оптимальні параметри емульсійного оздоблення шкір при використанні у покривній композиції поліакрилоуретану Німавел-26, модифікованого структуруючим агентом ОСХ і барвником барвахром коричневий Ж: вміст казеїну – $4,5...4,75\%$, ОСХ – $0,7...0,75\%$ при загальній витраті покривної фарби $175...180$ мг/дм².

ЛІТЕРАТУРА

1. Зурабян К.М., Байдакова Л.И. Отделка кож. – М.: Легк. и пищ. пром-сть, 1984. – 184 с.
2. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра: підручник. – К.: ВІПОЛ, 1996. – 744 с.
3. Касьян Е. Є., Ковтуненко О.В. Дослідження властивостей модифікованих полімерних плівкоутворювачів для оздоблення шкір // Вісник КНУТД. – 2007. – № 4. Спец. випуск. – С. 139–144.
4. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
5. Халафян А. А. Statistica 6. Статистический анализ данных. – М.: Бином, 2007. – 512 с.

6. Шкіра для верху взуття. Технічні умови. ДСТУ 2726-94. –[Чинний від 1996-01-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 1995. – 14 с.
7. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. – К.: Фенікс, 2006. – 340 с.
8. Данилкович А. Г., Касьян Е. Є., Жигоцький А. Г. Акрилуретанові композиції у виробництві натуральної та синтетичної шкіри // Вісник КНУТД. – 2005. – № 1. – С. 60–66.

Надійшла 12.02.2012