

ЧИННИКИ АДГЕЗІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ПРИ ФОРМУВАННІ ПОКРИТТЯ НА ШКІРІ

Е. С. КАСЬЯН

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті наведено результати досліджень впливу фізико-хімічних властивостей полімерних композицій, первинної будови білка дерми та ступеня її підготовки на виникнення адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі

Останнім часом у шкіряному виробництві спостерігається тенденція до розширення асортименту готової продукції, що пов'язано з активним використанням натуральних шкір у багатьох галузях виробництва. Нові види шкір, так само як і традиційні, повинні мати високі експлуатаційні характеристики, які визначаються або великою мірою пов'язані з адгезією покриття до шкіри [1].

Проблема підвищення адгезійної міцності має першочергове значення при формуванні покриття на шкірі. Адгезійна взаємодія, звичайно, залежить від властивостей адгезиву і субстрату, тобто від властивостей компонентів полімерного покриття і їх можливої взаємодії між собою, а також від властивостей лицьової поверхні шкіряного напівфабрикату.

Існує багато гіпотез у галузі теорії адгезійних явищ, однак скористатися ними при створенні нових оздоблювальних технологій проблематично, оскільки ці гіпотези здебільшого лише пояснюють різноманітні явища, що виникають і спостерігаються при контактуванні полімерного адгезиву та білкового субстрату. Великою мірою це пов'язано з тим, що процес утворення адгезійного зв'язування є складним комплексом тісно переплених і взаємозалежних явищ [2, 3].

Широкий спектр сучасних матеріалів для рідинного та заключного оздоблення надає субстрату й адгезиву різноманітних властивостей (заряду, гідрофільності, змочування тощо), що потребує системного підходу до вивчення закономірностей адгезійної взаємодії та створення ефективних технологій оздоблення.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом досліджень є процес формування покриття на шкіряному напівфабрикаті покривними композиціями, підібраними з урахуванням природи плівкоутворювача та знаку заряду композицій і напівфабрикату [4-6].

Для характеристики процесу формування покриття на шкірі використано спосіб визначення знака заряду по площі краплі люмінору на поверхні шкіри з покриттям [7]. Площа краплі характеризує щільність розподілу зарядів покриття, що здатні або прореагувати з молекулами люмінору (у разі негативно зарядженої поверхні), або розподілити молекули люмінору у рівноважному стані на позитивно зарядженій поверхні. Для опису цього явища вибрано комплексний показник γ_i , що характеризує фізико-хімічні властивості композицій [8]:

$$\gamma_i = \frac{s_i \sigma_i}{[\eta_i] \cdot 10^4},$$

де s_i – площа краплі люмінору, м²; σ_i – поверхневий натяг 10 %-ного розчину композиції, Н/м; η – відносна в'язкість композиції; $[\eta_i]$ – характеристична в'язкість композиції.

Постановка завдання

Метою дослідження є вивчення чинників впливу на характер адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі полімерними композиціями.

Виклад основного матеріалу

Формування покриття на шкірі пов'язане з фізико-хімічними явищами і залежить від багатьох чинників, таких як поверхневий натяг, концентрація частинок у покривній композиції, різниця густини композиції та середовища, кривизна контактної поверхні, дзета-потенціал шкіри, товщина подвійного електричного шару, діелектрична проникність розчинника та, найголовніше, константа реакції взаємодії активних центрів шкіри з частинками композиції тощо. Усі ці чинники впливають на глибину проникнення покривної композиції в товщу дерми з боку лицьової поверхні [9].

При визначенні адгезії покриття до шкіри витрати роботи спрямовані на відрив покривної плівки в певному об'ємі поверхні дерми і тому її значення залежить від глибини проникнення композиції (рис. 1), що дає підставу стверджувати про зв'язок адгезії покриття з вище зазначеними чинниками.

Ця залежність є лінійною, тому вплив інших фізико-хімічних факторів на формування покривної плівки слід розглядати окремо як спосіб доставки молекулярних угруповань (комплексів) композиції до певних функціональних груп на поверхні капілярів чи до зони дії їх зарядів, які обумовлюють значення дзета-потенціалу, або до дії гідрофобних зон білка.

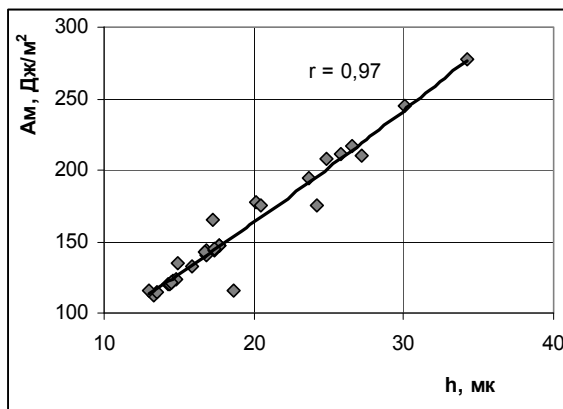


Рис. 1. Залежність адгезії покриття до шкіри у мокрому стані від глибини проникнення композиції

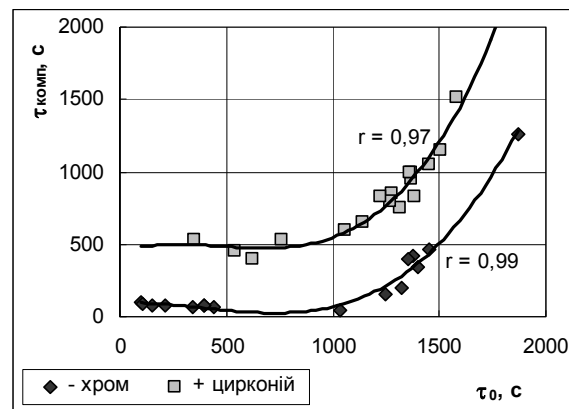


Рис. 2. Взаємозв'язок тривалості поглинання композиції та крапель води з поверхні шкіри

Такі зони завжди наявні в колагені дерми та шкірі і проявляють свою дію через показник, що характеризує поглинання крапель води з поверхні шкіри (рис. 2). Зі збільшенням часу поглинання крапель води тривалість поглинання композиції збільшується залежно від наявності комплексних солей хрому чи цирконію. Характер залежності не пов'язаний з природою металу-комплексоутворювача. Комплекс металу відповідає за тривалість проникнення композиції (рис. 2) і, напевне, пов'язаний з його здатністю утворювати комплексні сполуки з групами, що обумовлюють існування дзета-потенціалу.

Глибина проникнення покривної композиції в товщу дерми великою мірою відповідає за рівень адгезії покривної плівки на шкірі і є результатом взаємодії заряджених частинок рідкої фази на поверхні капілярів із зарядженими групами її стінок.

Кількісна оцінка цієї взаємодії відповідає глибині проникнення, співвідношенню позитивних чи негативних зарядів композиції та стінок капілярів, міцності з'єднання з їх носіями, можливості рухатись у в'язкому розчині, що також залежить від його поверхневого натягу.

На комплексний показник, як і на глибину проникнення композиції в товщу дерми впливають умови експерименту, пов'язані зі знаком заряду шкіри, складом композиції, наявністю речовин, що здатні утворювати комплексні сполуки з активними групами поверхні капілярів дерми, видубленої основними солями хрому.

Залежність адгезії від комплексного показника суттєво відображає вплив знака зарядів частинок покривної композиції та поверхневого заряду шкіри (рис. 3, табл. 1).

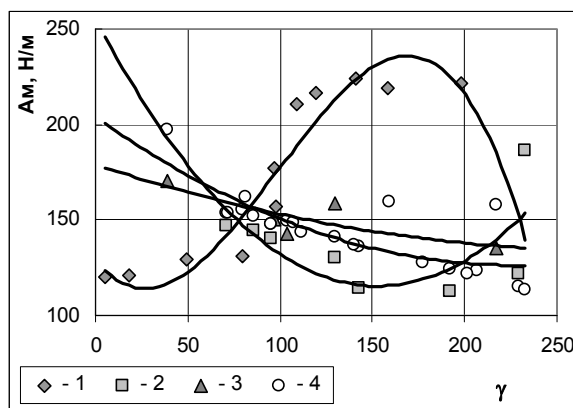


Рис. 3. Залежність адгезії покриття до мокрої шкіри від комплексного показника

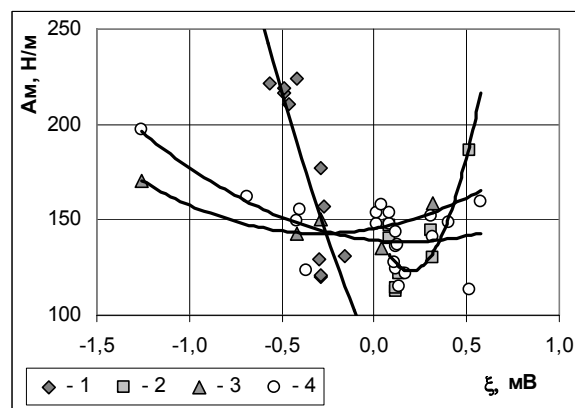


Рис. 4. Залежність адгезії покриття до мокрої шкіри від дзета-потенціалу

Вочевидь, що цей вплив завершується або ж повною відсутністю проходження хімічних процесів і прискоренням глибокої дифузії в товщу дерми (наприклад, при від'ємних значеннях поверхневих зарядів шкіри та зарядів композиції (табл. 1, варіант 1)), або проходження процесів нейтралізації зарядів на поверхні капілярів (табл. 1, варіанти 3, 4). Про участь у процесах формування зарядів на поверхні капілярів свідчать також залежності адгезії покриття до мокрої шкіри від поверхневого дзета-потенціалу (рис. 4), які певною мірою відповідають залежностям на рис. 3, особливо у варіантах 3, 4.

Таблиця 1. Взаємозв'язок адгезії з комплексним показником та дзета-потенціалом

Номер по порядку	Знак заряду шкіри	Знак надлишку зарядів композиції	Рівняння кривої	Коефіцієнт кореляції <i>r</i>
1	-	-	$A = -0,00008 \gamma^3 + 0,025 \gamma^2 - 1,17 \gamma + 128,9$	0,95
			$A = 112,2 \xi^2 - 221,6 \xi + 77,8$	0,87
2	+	+	$A = 0,006 \gamma^2 - 1,83 \gamma + 254,9$	0,73
			$A = 652,5 \xi^2 - 256,1 \xi + 148,3$	0,88
3	-/+	0	$A = 0,0005 \gamma^2 - 0,31 \gamma + 178,9$	0,82
			$A = 29,9 \xi^2 + 17,6 \xi + 145,4$	0,85
4	-/+	+/-	$A = 0,0015 \gamma^2 - 0,68 \gamma + 203,8$	0,81
			$A = 28,4 \xi^2 - 9,70 \xi + 139,3$	0,72

При негативних значеннях поверхневих зарядів шкіри та зарядів композиції для отримання максимальної адгезії комплексний показник γ має бути в оптимальному інтервалі (120...220), що

залежить від співвідношення заряду поверхні, поверхневого натягу та в'язкості покривної композиції. При цьому абсолютне значення поверхневого заряду шкіри має зростати, що, відповідно, зменшує різницю між дзета-потенціалами покривної композиції та лицьової поверхні напівфабрикату.

У варіанті 2, при позитивно заряджених композиції та поверхні шкіри, зростання комплексного показника призводить до поступового зниження адгезії, особливо в інтервалі $\gamma = 75...225$, після чого адгезійна взаємодія дещо зростає. Поверхневий дзета-потенціал ξ позитивно впливає на адгезію, очевидно, з тих же причин, що й у попередньому випадку.

У разі різнойменно зарядженої поверхні шкіри та композиції адгезія покриття буде залежати від результуючого заряду граничного шару дерма – покривна плівка, який визначається взаємодією складових композиції з полярними групами колагену, дубильних комплексних сполук та інших реагентів (жирів, барвників тощо). При цьому інтенсивність впливу величин γ та ξ на адгезію дещо зменшується, особливо при нульовому (збалансованому) заряді покривної композиції (варіант 3).

Взагалі кожна взаємодія частинок композиції по-різному впливає на глибину їх проникнення в шкіру. Надлишок у композиції негативних іонів, здатних взаємодіяти з іонізованими азотомісними групами білка дубленої основними солями хрому дерми, за рахунок руйнування частинок композиції з цирконієм, зменшує значення глибини проникнення композиції з боку лицьової поверхні в товщу дерми (рис. 5).

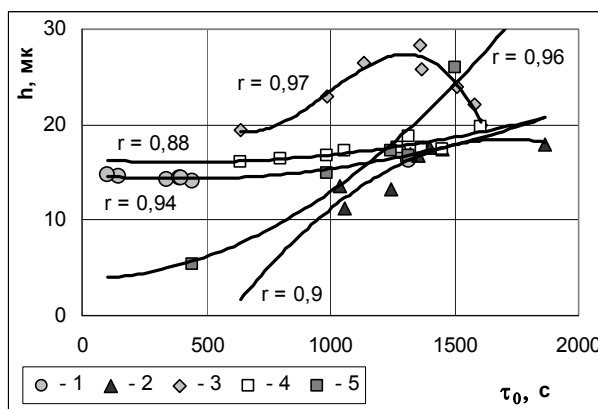


Рис. 5. Залежність глибини поглинання композиції від тривалості поглинання краплі води з поверхні шкіри

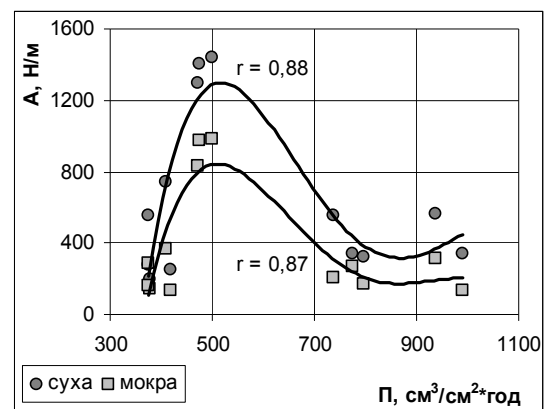


Рис. 6. Взаємозв'язок адгезії покриття з повітропроникністю

Покриття на шкірі за варіантами («-» -) з хромом та («+» +) з цирконієм (криві 1, 4), де в лапках знак заряду шкіри, а поза лапками – знак надлишку заряду у частинках покривної композиції, мають незначне збільшення глибини проникнення відповідно до збільшення тривалості поглинання краплі води, а за варіантом («-/+»0) цих же шкір і композицій з хромом та цирконієм без надлишку заряджених іонів (крива 5) ця залежність характеризується значним зростанням функції при зростанні аргумента. У випадку варіантів («+» +) з хромом та («-» -) з цирконієм (криві 2, 3) спостерігається зростання глибини проникнення лише до певного рівня, що пов'язано з можливою подальшою взаємодією покривної композиції зі структурними елементами лицьового шару шкіряного напівфабрикату.

Цілком ймовірно, що процеси формування покриття на шкірі відбуваються на доступному рівні первинної будови білка (гідрофобної і гідрофільної її частин) та на рівні розміру частинок покривної

композиції. При цьому доступність до елементів структури колагену дерми залежить від розміру пор шкіри. Якщо припустити, що повітропроникність відображає розподіл пор шкіри, то стане зрозумілою залежність адгезії до сухої та мокрої шкіри від даного показника (рис. 6).

Отже, до факторів, які впливають на формування покриття, можна віднести сорбцію частинок у капілярах, де є гідрофільні й гідрофобні зони, що діють у взаємно протилежному напрямку. Гідрофобні зони (наприклад, міцно закріпленого з дермою жиру) зменшують швидкість поглинання крапель води, але несуттєво мірою збільшують швидкість поглинання крапель композиції (рис.7), на яку суттєво впливає різниця дзета-потенціалів на поверхні і середнього по шкірі (рис. 8).

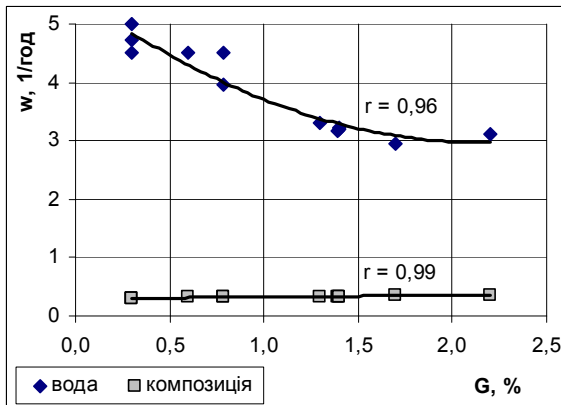


Рис. 7. Вплив зв'язаного жиру на швидкість поглинання крапель води та покривної композиції

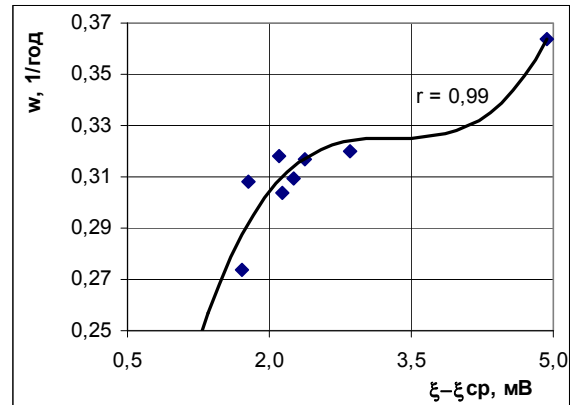


Рис. 8. Вплив різниці дзета-потенціалів поверхні та середнього по шкірі на швидкість поглинання покривної композиції

Взаємозв'язок властивостей плівки на поверхні шкіри зі зміною властивостей верхніх шарів шкіри уможлиблюється нерозривністю середовища формування на всіх рівнях будови покриття. Первинним у такій послідовності взаємодій можна вважати макрорівень, що становить менш ніж $1 \cdot 10^{-3}$ мкм, оскільки зміни будови колагену дерми починаються з діаметра первинної спіралі, а проміжок між первинними спіралями є шляхом проникнення й взаємодії гідрофобних сполук композиції з білком.

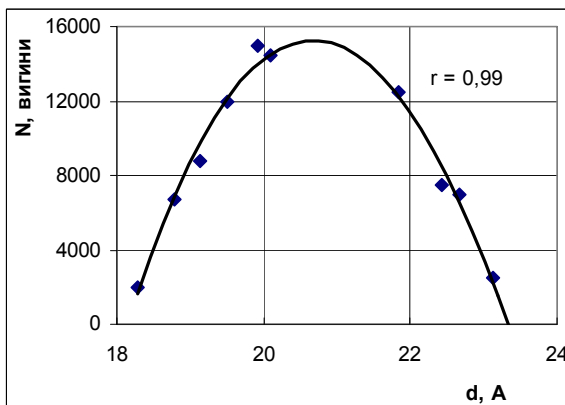


Рис. 9. Взаємозв'язок кількості вигинів, що руйнують покриття, з діаметром спіралі

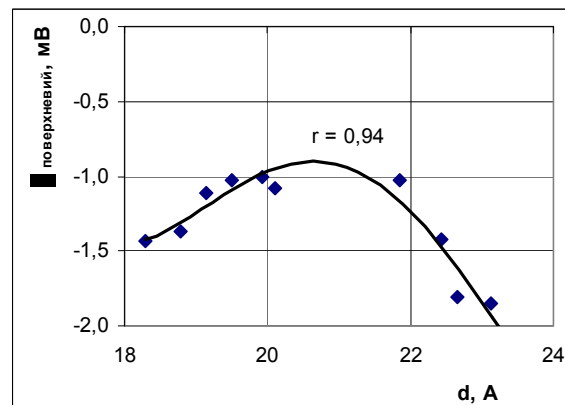


Рис. 10. Взаємозв'язок поверхневого дзета-потенціалу з діаметром спіралі

Враховуючи викладене, можна стверджувати про вплив діаметра первинної спіралі у триплеті не лише на властивості лицьового шару напівфабрикату, а й на фізико-механічні показники покривної

плівки, особливо її граничного з дермою шару, зокрема на стійкість до тертя, механічних впливів та вигинів, що руйнують покриття (рис. 9).

Розмір діаметра близько 21 \AA забезпечує найбільшу стійкість плівки покриття до вигинів. Такому ж розміру діаметра спіралі відповідає максимальне значення поверхневого дзета-потенціалу (рис. 10), оскільки в колагені дерми упорядковані й не упорядковані зони є рівновеликими й пов'язаними між собою [10].

При формуванні покриття такий же порядок певною мірою передається на будову плівки, стійкість поверхні якої до тертя залежить від поверхневого дзета-потенціалу шкіри (рис.11). Слід зауважити, що поверхневий заряд шкіри та заряд поверхні плівки на шкірі були за знаком однакові, тому їх співвідношення – завжди позитивне (рис. 12), а залежність співвідношень дзета-потенціалів та часу поглинання крапель води і крапель композиції подібна до залежності стійкості покриття до тертя від поверхневого дзета-потенціалу шкіри.

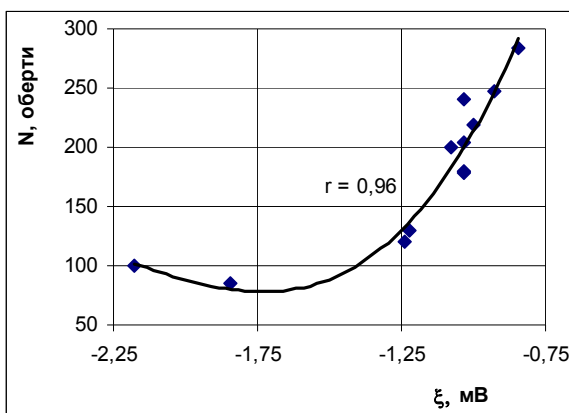


Рис. 11. Взаємозв'язок стійкості покриття до тертя з поверхневим дзета-потенціалом шкіри

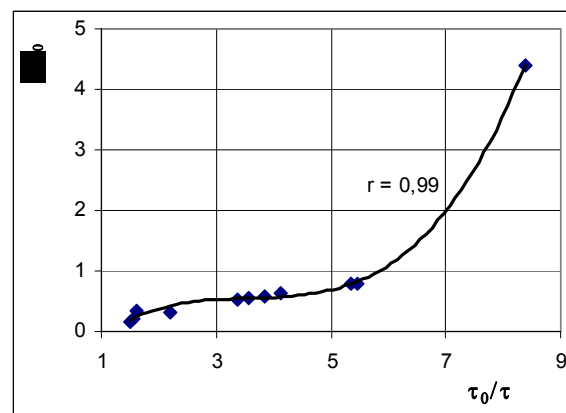


Рис. 12. Залежність співвідношення потенціалів поверхні шкіри з покриттям і шкіри без покриття від співвідношення часу поглинання краплі води і композиції

Такі результати досліджень цілком ймовірні й прогнозовані, оскільки вони повністю узгоджуються з висновками про залежність адгезії від зарядів шкіри та покривної композиції (рис. 4). Причому, інтервал значень дзета-потенціалу, що забезпечує максимальну адгезійну взаємодію покриття з білковим субстратом, є дуже близьким чи повністю збігається з тими його значеннями, при яких досягаються максимальні показники стійкості покриття до механічних впливів, вигинів і тертя.

Висновки

1. 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.

2. Виникнення та інтенсивність адгезійної взаємодії між полімерним адгезивом та білковим субстратом також визначається первинною будовою колагену дерми та ступенем його підготовки до формування покриття, особливо знаком та величиною поверхневого заряду шкіри та гідрофільністю її лицьової поверхні.

3. Таким чином, процес формування плівки на поверхні шкіри прогнозується будовою дубленого колагену дерми, гідрофільно-гідрофобним балансом, дзета-потенціалом шкіри та частинок покривної композиції, лабільністю речовин на поверхні спіралей білка і в розчині композиції, які і є рухомою масою здійснення фізико-хімічних процесів створення покриття.

4. Отримані результати є основою для теоретичного обґрунтування та створення сучасних технологій оздоблення, що базуються на використанні ефективних матеріалів і здатні забезпечити формування високоякісного покриття на шкірі та конкурентоспроможної шкіряної продукції.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бекк Н.В., Безусяк О.В., Варбасевич Я.В. «Галерея» современной кожи // Кожевенно-обувная промышленность. –2007. –№2. –С. 19–21.
2. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. –М.: Химия, 1969. –320 с.
3. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. –М.: Химия, 1984. – 224 с.
4. Касьян Е.Є., Сміла А.В. Анілінове оздоблення шкір дисперсіями забарвлених поліуретанів // Вісник КНУТД. –2007. –№1.–С.57– 64.
5. Касьян Е.Є., 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.
6. Касьян Е.Є. Властивості акрило-нітроцелюлозних композицій для оздоблення натуральних шкір// Вісник КНУТД. –2008. –№5(43). –С. 209–212.
7. Патент України на винахід 41147 А. С 14 С 11/00. Спосіб визначення знака заряду (дзета-потенціалу) поверхні шкіри / О.Д. Орлова, А.А. Горбачов, О.С. Романь, С.М. Кернер. –№ 2001031508; Заявл. 05.03.2001 р.; Опубл. 15.08.2001 р., Бюл. № 7.
8. Орлова Е.Д. Анионно-катионный баланс в отделочных композициях. Сообщение1 // Кожевенно-обувная промышленность. – 1999 . – № 6. –С. 16-17.
9. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра/ А.А. Горбачов,
10. С.М. Кернер, О.А. Андреева, О.Д. Орлова. –К.: КНУТД, 2007. –190 с.
11. Горбачов А.А. Наукові основи технологічних процесів виробництва шкіри та колагену з позиції термодинаміки: Автореф. докт. дис. 05.19.05 / –К.: КНУТД, 2002. – 40 с.

Надійшла 19.02.2009