

POLYMER COMPOSITIONS FOR FORMING LEATHER COVERING

A. Danylkovych, V. Lishchuk

Kyiv National University of Technologies and Design

O. Sanginova

National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

Key words:

*Polymer compositions
Semi-finished leather
product
Polyacrylates
Polyurethanes
Coating formation
Properties*

Article history:

Received 07.09.2021
Received in revised form
20.09.2021
Accepted 04.10.2021

Corresponding author:

O. Sanginova
E-mail:
olga.sanginova@
gmail.com

ABSTRACT

The entirety of physico-mechanical and physico-chemical properties of monolithic and microporous polyacrylic and polyurethane coating was studied. The decrease in the strength, elastic modulus, and microporous polyurethane tensile elongation coating in comparison with monolithic ones were 5.0—5.6; 3.1—4.5 and 1.3—1.4 times, respectively. The maximum strength and tensile elongation have coating obtained from polyurethane acrylic dispersion, which reach the tensile strength of 22 MPa and breaking stretch of 820%.

A comparative analysis of the performance properties of coating formers based on polyacrylic and polyurethane polymers revealed that the most promising compositions are water systems. Thermodynamic instability of polymer aqueous dispersions makes it possible to realize the variety of their properties and related processes of structure formation when priming a leather semi-finished product and coating formation on its surface during finishing. A correlation was established between the physical and mechanical properties of microporous and monolithic polymer coating and polyurethane and polyurethaneacrylic coatings on leather semi-finished products.

The advantages of sanitary and hygienic properties of leather with polyurethane acrylic coating over leather with polyacrylic, modified with alkylcarboxyethanolamines of natural naphthenic acids, kerosene-gas oil fraction, and polyurethane coating were established. Furthermore, polyurethane acrylic coatings are superior to polyacrylic in terms of the complex of physical and mechanical parameters, in particular in terms of adhesive strength — 2.6—4.0 times more, resistance to wet friction — 5 times more, and multiple bending — 17 times more.

Given the complex of physical, mechanical and hygienic properties of polyurethane acrylic coatings their use can be considered to be promising for the formation of resistant elastic leather materials to mechanical deformation.

ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТЯ НА ШКІРАХ

А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук

Київський національний університет технологій та дизайну

О. В. Сангінова

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

У статті досліджено комплекс фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей монолітних та мікропористих поліакрилових і поліуретанових плівок. Встановлено зниження границі міцності, модуля еластичності та розривного подовження мікропористих поліуретанових плівок порівняно з монолітними відповідно в 5,0—5,6; 3,1—4,5 і 1,3—1,4 рази. При цьому найбільшою міцністю і розривним подовженням характеризуються плівки, отримані з поліуретанакрилової дисперсії, які досягають границі міцності 22 МПа та подовження при розриванні 820%.

Порівняльний аналіз результатів дослідження експлуатаційних властивостей плівкоутворювачів на основі поліакрилових і поліуретанових полімерів дав змогу встановити, що найперспективнішими композиціями є водні системи. Термодинамічна нестійкість водних дисперсій полімерів надає можливість реалізувати різноманітність їх властивостей і пов'язаних з ними процесів структуроутворення при ґрунтуванні шкіряного напівфабрикату та плівкоутворенні на його поверхні при оздобленні. Встановлено кореляцію між фізико-механічними властивостями мікропористих і монолітних полімерних плівок та поліуретанових і поліуретанакрилових покриттів на шкіряному напівфабрикаті.

Визначено переваги санітарно-гігієнічних властивостей шкір з поліуретанакриловим покриттям перед шкірами з поліакриловим, модифікованим алкілкарбокситанолами природних нафтенних кислот гасово-газоїлової фракції і поліуретановим покриттям. Водночас поліуретанакрилові покриття переважають поліакрилові за комплексом фізико-механічних показників, зокрема за адгезійною міцністю в 2,6—4,0 рази, стійкістю до мокрого тертя в 5 разів, багаторазовим вигином більш ніж у 17 разів.

Враховуючи комплекс фізико-механічних і гігієнічних властивостей поліуретанакрилових плівок і покриттів, можна вважати перспективним їх використання для формування стійких до механічних деформацій еластичних шкіряних матеріалів.

Ключові слова: полімерні композиції, шкіряний напівфабрикат, поліакрилати, поліуретани, формування покриття, властивості.

Постановка проблеми. Фінішні процеси й операції формування покриття на шкіряному напівфабрикаті відіграють суттєву роль у багатоступеневій технології виготовлення шкіряних матеріалів. При цьому велике значення має як хімічний склад покривної композиції, так і спосіб її ефективного використання. Це значною мірою обумовлено особливостями структури лицьової поверхні шкіряного

напівфабрикату, від якої залежить стадійність формування покриття та його тривалість. Слід відзначити, що цей постадійний процес визначається необхідністю отримання шкіри з комплексом необхідних фізико-хімічних властивостей як поверхневого шару, так і об'єму всього шкіряного матеріалу. При цьому необхідно максимально зберегти структуру і фізико-хімічні властивості напівфабрикату. У випадку шкіряної сировини з підвищеним ступенем дефектності, на початковій стадії цього процесу після видалення дефектної частини лицьового шару дерми при шліфуванні напівфабрикату виконується його ґрунтування з використанням водних дисперсій полімерів. Цей процес забезпечує скріплення поверхневого і розташованого нижче сітчастого шарів дерми. Водночас створюється основа для формування покривної пошарової плівки з комплексом необхідних технологічних і експлуатаційних властивостей.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У процесі багатоступеневого формування покриттів на шкірах використовується широкий асортимент полімерів і композицій різного хімічного складу та структури переважно у водному й органічному середовищах. Так, для формування покриттів на шкіряному напівфабрикаті в (Winter, Schultz & Gutterres, 2015) розглянуто можливість використання і властивості поліакрилатів, поліуретанів і казеїну. При цьому зазначається, що поліакрилати відзначаються світлостійкістю, водостійкістю і формувальною здатністю при нагріванні й тиску, тоді як поліуретани — стійкістю до тертя, опором до низьких температур і легким з'єднанням, а казеїн — адгезійною здатністю, опором до підвищених температур, глянцевою поверхнею. Відомо використання композиції на основі модифікованого капролактамом казеїну і водної дисперсії поліуретану при виробництві різних матеріалів, зокрема й шкіри (Jianzhong, Qunna, Danggae, Jianhua & Jing, 2012). У праці (Николаенко, Кулевцов & Степин, 2012) розглянуто використання поліуретанових полімерів у водному й органічному середовищах для формування покриття на шкіряному напівфабрикаті, зокрема ґрунтування та фінішного закріплення. Водночас наведені вимоги до покривних композиційних матеріалів для формування захисного покриття на шкірах. Це стосується термостійкості покриття, його стійкості до багаторазового вигинання, сухого й мокрого тертя, до дії органічних розчинників, розтягування і вигинання за низьких температур, адгезії покриття до сухої і мокрої шкіри. Авторами описані технологічні особливості формування покриття на шкіряному напівфабрикаті з натуральною і шліфованою лицьовою поверхнею.

У праці (Касьян, 2016) досліджено вплив екзополіакриламід (ЕПАА) на фізико-механічні властивості поліакрилових і поліуретанових плівок різної твердості. Встановлено підвищення їх міцності, модуля еластичності і зниження розривного подовження. При цьому ЕПАА знижує водостійкість полімерного покриття. Для підвищення водостійкості покриття рекомендується використовувати акрилуретанові композиції з вмістом 5—7% ЕПАА і 2—3% основного сульфату хрому маси полімеру (Кондратюк & Касьян, 2017). Модифіковані акрилуретанові композиції використані в технології оздоблення шкір для верху взуття (Касьян, Сміла & Ліщук, 2012). При цьому отримані шкіри характеризуються підвищенням адгезії покриття до мокрої шкіри на 38—47%, стійкості до мокрого

тертя і багаторазового вигинання відповідно на 15% і 59—64%, вищими показниками термостійкості та паропроникності на 25—27°C і 12—20%.

В огляді (Fan, Ma & Xu, 2019) описано синтез органічних і неорганічних нанокompозитів на основі полімерів різного хімічного складу та їх використання в технології оздоблення шкіряних матеріалів. У праці (Hu, Ma & Deng, 2008) використано нанокompозит поліакрилат/нано-SiO₂ для формування покриття на шкіряному напівфабрикаті. Покривну композицію готували емульсійною полімеризацією без емульгаторів. При цьому динамічним лазерним розсіюванням встановлено збільшення розміру частинок поліакрилат/нано-SiO₂ на 59% з відповідним зменшенням ζ потенціалу та підвищенням температури склування композиції на 5,4°C. Водночас сорбція води знижувалась на 17,9%, а паропроникність шкіри підвищувалась на 7,8%. Відомо використання гідрофільного поліуретану з дисульфідними зв'язками в основному ланцюгу (Liang, Wang, Fan, Xiang & Chen, 2020) для формування фінішного покриття, здатного самовідновлюватись протягом 12 год за температури 60°C після пошкодження.

Отже, незважаючи на значну кількість праць, у яких досліджувалося формування покриттів на шкірах, практично незначна їх кількість стосується науково обґрунтованого складу й оптимальних умов їх формування. У зв'язку з цим актуальним можна вважати розширення асортименту плівкоутворювачів на основі композицій поліуретанакрилових полімерів.

Мета статті: дослідження фізико-хімічних властивостей поліакрилових і поліуретанових плівок для визначення виду плівкоутворювача для формування покриттів на шкіряному напівфабрикаті.

Матеріали і методи. Для формування покриттів на шкіряному напівфабрикаті досліджено фізико-хімічні властивості монолітних плівок, отриманих з поліакрилових дисперсій і поліуретанів товщиною 100—150 мкм, та мікропористих плівок поліуретанів товщиною 200—250 мкм. Акрилові плівки отримані з дисперсії на основі метилбутилакрилату з вмістом сухого залишку 38,9% і рН 6,6 вихідної (АВ) й модифікованої (АМ) акрилкарбокситетаноламіном (АКЕА) природних нафтових кислот гасово-газойлевої фракції з вмістом 28,3% поліциклічних кислот і середньою молекулярною масою 280. Поліуретанові плівки отримані з використанням 4,4'-дифенілметандізоціанату та поліетиленгліколю з вмістом ацилсемикарбозидних і гідроксильних груп, мас. % відповідно 11,2 і 0,2 та поліфуриту ПФ-1000 — 3,4% (ПУ-1) і поліестеру (ПУ-2). Мікропористі поліуретанові плівки ПУ-1П і ПУ-2П отримуються методом конденсаційного структуроутворення в присутності парів води. Поліуретанакрилові плівки отримані із водної дисперсії ПУА-Д на основі біндера поліуретану й акрилату Lepton SPC компанії BASF (Німеччина) із сухим залишком 38%, рН 8.

Для формування покриття використаний шкіряний напівфабрикат, отриманий із шкур великої рогатої худоби — яловичі середньої на приватному підприємстві АТ «Чинбар» після стругання на товщину 1,8 мм та синтанно-танідного наповнювання. Використаний шкіряний напівфабрикат характеризувався гідротермічною стійкістю — 106°C і вологістю 14,3% та вмістом, мас. %: оксиду хрому (III) — 3,8, РЕОР (без полімерних сполук) — 15,9.

Гідротермічна стійкість напівфабрикату встановлюється за початковим скороченням зразка при його нагріванні в суміші гліцерину та води з ваговим

співвідношенням 4:1 зі швидкістю 2—3°C/хв (ASTM D6076-18 та DSTU 2726-94). Температура склування акрилових плівок — на скануючому мікрокалориметрі (Годовський, 1976). Хімічний аналіз шкіряного напівфабрикату, випробовування отриманих плівок і оздоблених шкір виконуються за методиками (Данилкович, 2006). При цьому визначаються дубильні речовини у перерахунку на оксид хрому (III) йодометричним методом; речовини, що екстрагуються органічними розчинниками (PEOP), — у приладі Зайченка з використанням тетрахлорметану і трихлоретилену та подальшим доведенням до постійної маси за температури 128—130°C залишку після видалення розчинників.

Фізико-хімічні властивості плівок і шкір з покриттям встановлюються після їх кондиціонування за нормальних умов. Зокрема, паропроникність зразків, мг/(см²·год), встановлюється ексікаторним методом за втратою маси заповнених водою спеціальних стаканчиків при використанні концентрованої сірчаної кислоти. Повітропроникність, см³/(см²·год) — за об'ємом повітря, що дифундує через зразок при різниці тисків 1 кПа протягом 1 год. Фізико-механічні властивості полімерних плівок визначаються на розривній машині РМУ-0,05-1 (РФ) при швидкості деформування 50 мм/хв. Стійкість покриття до тертя і опір багаторазовому вигинанню — відповідно на приладах «ИПК-1» та «ИПК-2» (РФ).

Викладення основних результатів дослідження. Модифікація акрилового полімеру АКЕА супроводжується підвищенням фізико-механічних показників, у тому числі морозостійкості (табл. 1).

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості поліакрилових плівок

| Показник | Поліакрилова дисперсія | |
|--|------------------------|-------|
| | АВ | АМ |
| Модуль еластичності σ_{100} , МПа | 0,9 | 0,5 |
| Границя міцності при розриванні σ_p , МПа | 2,8 | 3,3 |
| Подовження при розриванні ε_p , % | 1280 | 1540 |
| Температура склування T_c , °C | -8,0 | -23,5 |

Монолітні поліуретанові плівки ПУ-2 характеризуються вищим значенням міцності порівняно з ПУ-1 на 17,9% при деякому зниженні модуля еластичності (табл. 2). Поліуретани на відміну від поліакрилатів мають суттєво вищі значення σ_p і σ_{100} при зменшених значеннях ε_p . Монолітні плівки ПУ порівняно з пористими цього полімеру характеризуються вищими значеннями σ_p і σ_{100} відповідно в 5,0—5,6 і 3,1—4,5 раза та меншими значеннями ε_p на 29—41%. Плівки, отримані з поліуретанакрилової дисперсії, мають поміжні значення досліджених фізико-механічних показників.

Таблиця 2. Фізико-механічні властивості поліуретанових плівок

| Показник | ПУ-1 | ПУ-2 | ПУ-1П | ПУ-2П | ПУА-Д |
|----------------------|------|------|-------|-------|-------|
| σ_{100} , МПа | 8,6 | 6,5 | 1,9 | 2,1 | 1,6 |
| σ_p , МПа | 36,5 | 60,0 | 6,50 | 11,8 | 22,0 |
| ε_p , % | 580 | 550 | 450 | 390 | 820 |

Мікропористі плівки відрізняються досить високими значеннями показників паровологопроникності (рис. 1). Значення показників паропроникності зумовлені механізмом транспортування парів води через пористу структуру плівки, який

визначається природою полімеру і розподілом пор за розмірами. У випадку гідрофобного поліуретану швидкість десорбції молекул води буде більшою за відносно більш гідрофільний полімер. При цьому вплив хімічного складу плівок на їх фізико-хімічні властивості свідчить про адекватні зміни паропроникності та сорбції парів води. Слід зауважити, що максимальні значення показників досягається для плівок ПУА-Д.

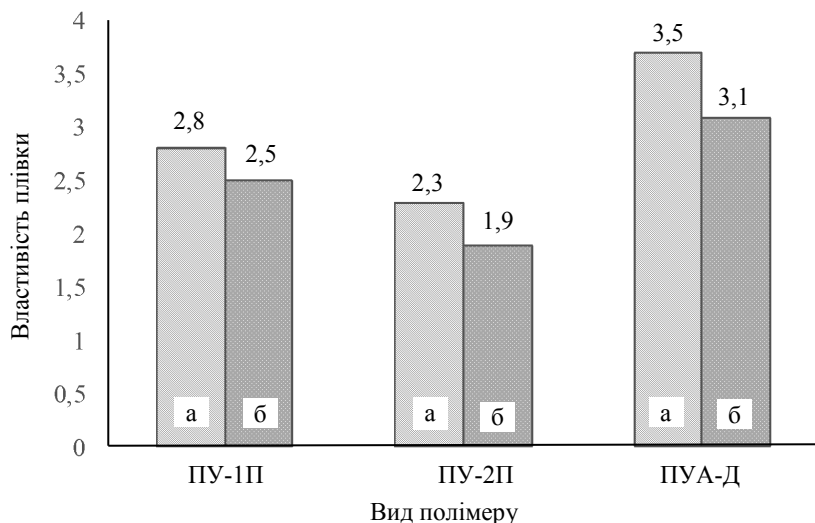


Рис. 1. Залежність фізико-хімічних властивостей плівок від виду полімеру: а — паропроникність, б — сорбція парів води

Тож модифікація акрилових дисперсій дає змогу підвищити еластичність та морозостійкість плівок, одержаних на їх основі, а висока міцність поліуретанів — експлуатаційні показники поліуретанакрилових плівок, отриманих із водних дисперсій, при максимальних значеннях їх паропроникності й сорбції парів води.

Результати дослідження комплексу фізико-хімічних властивостей поліуретанакрилових плівок послужили основою для формування покриттів на шкіряному напівфабрикаті. Сформовані полімерні покриття на шкірах показують (табл. 3), що ПУ-покриття за комплексом фізико-механічних властивостей, які відносяться до найважливіших експлуатаційних характеристик шкіряних виробів, суттєво перевищують поліакрилові, особливо за міцністю їх взаємодії з субстратом, опором знакозмінних навантажень і стійкістю до тертя.

Таблиця 3. Фізико-хімічні властивості покриттів на шкірі

| Показник | Покриття на основі | | |
|---|--------------------|-------|-------|
| | АМ | ПУ-2П | ПУА-Д |
| Опір вигинанню, тис. циклів | 28,5 | >500 | >500 |
| Адгезія покриття, Н/м, до шкіри сухої мокрої | 460 | 1550 | 1200 |
| | 235 | 1040 | 950 |
| Стійкість до мокрого тертя, оберти | 260 | 5600 | 1300 |
| Паропроникність шкіри, мг/(см ² ·год) | 2,1 | 1,5 | 2,9 |
| Повітропроникність шкіри, см ³ /(см ² ·год) | 72 | 37 | 83 |

Отримані результати свідчать про те, що формування ПУ-покриттів на напівфабрикаті капілярно-пористої структури супроводжується низкою процесів, які зумовлюють зміну властивостей як колагенової структури, так і покриття. ПУ-композиція, залежно від її складу та властивостей субстрату, проникає в його пори, що зміцнює шкіру. При цьому утворюються міцні адгезійні зв'язки покриття з субстратом. Особливо це важливо для оздоблення маломіцного шкіряного напівфабрикату. Про це свідчить характер зміни комплексу фізико-механічних властивостей покриття, залежно від його складу. Зокрема, покриття ПУ-2П і ПУА-Д відрізняються від поліакрилового покриття, модифікованого АКЕА, підвищеними значеннями показників опору вигинанню та адгезійної міцності до мокрої шкіри відповідно в 17,5—21,5 раза і 4,0—4,4 раза. При цьому паропроникність і повітропроникність шкіри з покриттям ПУА-Д є найвищим, а з покриттям ПУ-2 найнижчим. Присутність у волокнистій структурі напівфабрикату вологи більшою мірою сприяє формуванню пористого покриття при використанні поліуретанової дисперсії. Деяко нижчі значення паропроникності шкіри з ПУ-покриттям порівняно з вільними плівками є наслідком високої адгезії таких покриттів до колагенвмісної основи та незначного ущільнення структури покриттів при пресуванні шкіри.

Отже, аналіз отриманих результатів указує на перевагу поліуретанових покриттів щодо поліакрилових і дає змогу регулювати структуру захисної плівки в широких межах шляхом зміни хімічного складу і режиму формування покриття. Незважаючи на переваги поліуретанових покриттів, поліуретан акрилової дисперсії надають можливість формувати покривні плівки на шкіряному напівфабрикаті з необхідним комплексом фізико-механічних і гігієнічних властивостей. Водночас максимально зберігаються органолептичні показники модифікованого в технологічних процесах шкіряно-хутрового напівфабрикату.

Висновки

Досліджено комплекс фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей монолітних та мікропористих поліакрилових і поліуретанових плівок. Встановлено зниження границі міцності, модуля еластичності та розривного подовження мікропористих поліуретанових плівок порівняно з монолітними відповідно в 5,0—5,6; 3,1—4,5 і 1,3—1,4 раза. При цьому найбільшою міцністю і розривним подовженням характеризуються плівки, отримані з поліуретанакрилової дисперсії, які досягають границі міцності 22 МПа та подовження при розриванні 820%.

У результаті порівняльного аналізу результатів дослідження експлуатаційних властивостей плівкоутворювачів на основі поліакрилових і поліуретанових полімерів встановлено, що найперспективнішими композиціями є водні системи. Термодинамічна нестійкість водних дисперсій полімерів надає можливість реалізувати різноманітність їх властивостей і пов'язаних з ними процесів структуроутворення при ґрунтуванні шкіряного напівфабрикату та плівкоутворенні на його поверхні при оздобленні. Встановлено кореляцію між фізико-механічними властивостями мікропористих і монолітних полімерних плівок та поліуретанових і поліуретанакрилових покриттів на шкіряному напівфабрикаті.

Визначено переваги санітарно-гігієнічних властивостей шкір з поліуретан-акриловим покриттям перед шкірами з поліакриловим, модифікованим алкіл-карбокситанолами природних нафтових кислот гасово-газойлевої фракції і поліуретановим покриттям. Водночас поліуретанакрилові покриття переважають поліакрилові за комплексом фізико-механічних показників, зокрема за адгезійної міцністю в 2,6—4,0 рази, стійкістю до мокрого тертя в 5 разів, багаторазовим вигином більше ніж у 17 разів.

Враховуючи комплекс фізико-механічних і гігієнічних властивостей поліуретанакрилових плівок і покриттів, можна вважати перспективним їх використання для формування стійких до механічних деформацій еластичних шкіряних матеріалів.

Література

Годовский, Ю. К. (1976). Теплофизические методы исследования полимеров. Москва: Химия.

Данилкович, А. Г. (2006). Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: 2 вид., перероб. і доп. Київ: Фенікс.

Касьян, Е. Є. (2016). Властивості полімерних плівок, модифікованих похідними екзополісахаридів. *Вісник ХНУ. Технічні науки*, 4, 89—94.

Кондратюк, О. В., Касьян, Е. Є. (2017). Властивості модифікованих полімерних композицій для оздоблення шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*, 5, 62—66.

Касьян, Е.Є., Сміла, А.В., Ліщук, В.І. (2012). Технологія оздоблення шкір модифікованими акрилоуретановими композиціями. *Вісник ХНУ. Технічні науки*, 3, 207-211.

Николаенко, Г. Р., Кулевцов, Г. Н., Степин, С. Н. (2012). Применение полиуретановых дисперсий в отделочных процессах кожевенной промышленности. *Вестник Казанского технологического Университета*, 89—94.

Liang, F., Wang, T., Fan, H., Xiang, J., Chen, Y. (2020). A leather coating with self-healing characteristics. *Journal of Leather Science and Engineering*, 5. DOI:10.1186/s42825-020-0018-4.

Fan, Q., Ma, J., Xu, Q. (2019). Insights into functional polymer-based organic-inorganic nanocomposites as leather finishes. *Journal of Leather Science and Engineering*, 3, 1—10.

Hu, J., Ma, J., Deng, W. (2008). Properties of acrylic resin/nano-SiO₂ leather finishing agent prepared via emulsifier-free emulsion polymerization. *Materials Letters*, 62, 2931—2934.

Jianzhong, M., Qunna, X., Danggae, G., Jianhua, Z., Jing, Z. (2012). Blend composites of caprolactammodified casein and waterborne polyurethane for film-forming binder: Miscibility, morphology and properties. *Polym. Degrad. Stab.*, 97, 1545—1552.

Winter, C., Schultz, M. E. R., Gutterres, M. (2015). Evaluation of polymer resins and films formed by leather finishing. *Latin Amer. Applied Research*, 45, 213—217.