

Расширение областей применения натуральных кож содействует обновлению их ассортиментов, который, в свою очередь, побуждает к поиску и использованию новых технологий обработки кожи и других **технологий окраски (крашения,покраски)**, способных удовлетворить всевозрастающие требования к покраске (крашению) кожи и покрытиям на ней. Из всех отделочных материалов при формировании покрытия главную роль играют полимерные плёнкообразующие соединения, которые предоставляют покровной пленке необходимые эксплуатационные и гигиенические характеристики.

Наиболее используемые акриловые плёнкообразующие **красители для кожи** характеризуются хорошими коллоидно-химическими свойствами, которые позволяют смешивать их при обработке с многими отделочными материалами разной природы, относительной простотой получения и довольно низкой стоимостью. Однако, эти полимеры (полиакрилаты) являются термопластическими и их эластичные свойства хранятся в недостаточно широком интервале температур.

Одним из способов для улучшения свойств **технологии обработки кожи** при помощи полиакрилатов есть химическая модификация путем структурирования, то есть введение в их структуру определенного количества активных групп с образованием сшивок между цепями линейных полимеров. Это позволяет менять физико-механические характеристики полиакриловых покрытий для кожи и расширить их температурный интервал эластичности путем повышения термостойкости полимеров.

Также, эффективным образом решения этой проблемы есть использование акрилоуретановых композиций для плёночного **покрытия кожи**, которые позволяют соединить положительные характеристики каждого компонента и, благодаря уникальным свойствам полиуретанов, получить необходимые для отделки кожаного полуфабриката пленкообразующие материалы.

Возможность модификации акриловых и акрилоуретановых плёнкообразующих структурирующими агентами и азокрасителями для покраски (крашения) кожи, позволяет получить окрашенные плёнки с активными функциональными группами, способными к взаимодействию при формировании покрытия на коже.

Такое структурирование акриловых и акрилоуретановых полимеров при покраске (окраске) кожи дает возможность менять их физико-механические, гидрофильное и некоторые другие свойства и, таким образом, получать покрытие на коже с необходимыми эксплуатационными характеристиками. Интересным есть исследования природы взаимодействия структурирующих агентов и азокрасителей с плёнкообразованиением при покраске (крашении) на коже и определение влияния модификации на качество покрытия на коже.

Для исследования использованные полимерные пленки, полученные при **обработке**

**КОЖИ** с исходных и модифицированных акриловой эмульсии МБМ-3Е и акрилоуретановой эмульсии Нимавел-26, которые вмещают в своем составе активные карбоксильные группы, способные к химическому взаимодействию. Для модификации полимеров

выбранные структурные агенты: основной сульфат хрома, сульфатотитанилат аммония (СТА) и азокрасители, в частности, краситель барвахром коричневый Ж и анионный темно-зеленый, применяемый для окраски (покраски) кожи. Эти красители имеют в своем составе реакционные гидроксильные, карбоксильные и аминокгруппы. Модификаторы добавлялись к полимерам в эквимолекулярном соотношении с учетом их взаимодействия с активными группами СА и красителей для покраски (крашения) кожи.

Исследуемые полимерные пленки формировали из растворов плёнкообразователя на тефлоновой подкладке по стандартной методике.

Покровные краски (красители) для покраски (крашения) кожи готовили путем последовательного смешивания эмульсий полимеров, заданного количества СА и растворов красителей, тщательного перемешивания при температуре 30...40 °С при использовании СТА или 75...80 ос при использовании ОСХ. К полученной композиции прибавляли при перемешивании растворов казеина и необходимое количество воды, доводя плотность покровной окраски (покраски) до 1,050...1,060 г/см<sup>3</sup>. Для сравнения использовали контрольный вариант покрытия, избранный по другой типичной технологии. Спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре в пределах 4000-400.

На спектрах продуктов взаимодействия плёнкообразования со структурирующими агентами и красителями наблюдалось заметное изменение интенсивности характеристических полос. Так, более всего уменьшается оптическая плотность полосы 1734...1738 см<sup>-1</sup>, что отвечает за колебания связей С=ОН, и полос 1168 см<sup>-1</sup>, 1228 см<sup>-1</sup> и 1244 см<sup>-1</sup>, что характеризует колебание простых эфирных связей.

На спектрах при участии акрилоуретана Нимавел-26 также при обработке (покраске) кожи происходит уменьшения оптической плотности полосы 3306 см<sup>-1</sup> и незначительный рост - 1539 см<sup>-1</sup>. Также следует отметить изменение интенсивности полос 3440-3450 см<sup>-1</sup> и 939-963 см<sup>-1</sup>, что характеризуют колебание связанных и свободных гидроксильных групп.

### 1. Карбонильные группы, присутствующие в структуре полимеров и азокрасителей при **покраске (крашении) кожи**

, могут взаимодействовать с хромовыми и титановыми комплексами, внедряясь в их внутреннюю координационную сферу, о чем и свидетельствует уменьшение оптической плотности полосы 1734-1738 см<sup>-1</sup>.

2. Карбоксильные группы, а точнее, их гидроксилы, образуют во внутренней координационной сфере координационные связи с атомами металла-комплексообразующими, что вызывает уменьшение оптической плотности полос 3306 см<sup>-1</sup> и 1244 см<sup>-1</sup>. При отсутствии карбоксильных групп в структуре красителей последние могут взаимодействовать со структурирующими агентами при участии имеющихся гидроксильных и аминокгрупп.

3. В процессе взаимодействия происходят разрушения ОН... ОН, присутствующих в крилате в виде димеров -СООН...НООС-, поскольку часть карбоксильных групп взаимодействует со структурирующими агентами. Уменьшение оптической плотности полосы 1244 см<sup>-1</sup> подтверждает факт разрушения димеров -СООН...НООС- с высвобождением активных ОН и С=О групп.

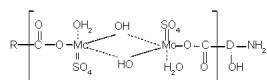
4. Водороду связи в полиуретановой составной также частично разрушаются (полоса 3306 см<sup>-1</sup>) и вследствие этого увеличивается активность карбонильных групп акрилоуретанов и их способность к взаимодействию с СА. Рост полосы 1539 см<sup>-1</sup> также

свидетельствует о разрушении водородных связей в группировке -С-МН-, и высвобождении № групп.

5. Уменьшение оптической плотности полос 1168 см<sup>-1</sup> и 1228 см<sup>-1</sup> (группа С-О) свидетельствует об уменьшении удельного количества этих групп на 1 моль вещества, которые, соответственно, означает увеличение молекулярной массы вещества, то есть подтверждает химическое взаимодействие в системе " полимеров-СА-краситель", что и приводит к росту молекулярной массы образованного продукта.

Сравнение спектров акрилатов и акрилоуретанов позволяет сделать вывод о более сильном взаимодействии в структуре последних.

Таким образом, взаимодействие красителей для покраски (крашения) из СА и полимером можно изобразить в виде следующей схемы:

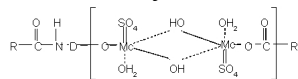


где К - полимерная составная; Б - барвникова составная, Me - ион металлу-комплексообразователя.

Также, азокрасители, которые вмещают гидроксильные и аминогруппы, могут одновременно взаимодействовать с комплексообразующей структурой агента и карбоксильными группами плёнокообразователя, дополнительно структурирующий полимер. При этом часть карбонильных групп не входит во внутреннюю координационную сферу СА, и активные С=О и Мт- Группы взаимодействуют с образованием связи -(С=О)-№i-(-Б-) (схема 2).

Это подтверждается большей оптической плотностью полосы 1734-1738 см<sup>-1</sup> в спектрах продуктов взаимодействия с красителем АТЗ сравнительно с БКЖ, а также менее интенсивным уменьшением значений оптической плотности полос, которые отвечают за колебания -(С=О)-№i-(-Б-) и ОН- Групп.

В этом случае взаимодействие возможное по следующей схеме:



Учитывая результаты физико-химических и физико-механических исследований полимерных пленок для покрытия кожи при обработке, что подтверждают химическую модификацию акрилата МБМ-3Е и акрилоуретана Нимавел-26 комплексными соединениями и азокрасители для покраски (крашения) кожи, для определения свойств покрытия на коже апробированны следующие покровные композиции (табл. 4, 5).

Предложенные композиции отличаются природой плёнокообразования, видом СА и красителя и охватывают варианты с оптимальными физико-механическими характеристиками покровных пленок.

Таблица 4. Покровные композиции для кожи на основе МБМ-3Е.

Таблица 5. Покровные композиции для кожи акрилоуретановая Нимавел 26.

| № п/п | Наименование компонентов  | Содержание компонентов (сухая масса), мас.ч |     |      |     |     |     |
|-------|---------------------------|---|-----|------|-----|-----|-----|
|       |                           | 1   | 2   | 3    | 4   | 5   | 6   |
|       | Акриловая эмульсия МБМ-3Е | 100   | 100 | 100  | 100 | 100 | 100 |
|       | ОСХ                       | 0,25  | 0,5 | 0,75 | -   | -   | -   |
|       | СТА                       | -   | -   | -    | 0,5 | 1,0 | 1,5 |
|       | Казеин                    | 5,0   | 5,0 | 5,0  | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
|       | Барваром коричневый Ж     | 0,25  | 0,5 | 0,75 | 0,5 | 1,0 | 1,5 |

# Покраска кожи.Обработка кожи.Нанесение плёночного покрытия на коже. - Мир Меха

Автор: Administrator

07.01.2011 11:49 - Обновлено 07.01.2011 17:58

| № п/п | Наименование компонентов    | Содержание компонентов (сухая масса),мас.ч |     |      |      |     |      |
|-------|-----------------------------|--|-----|------|------|-----|------|
|       |                             | 7  | 8   | 9    | 10   | 11  | 12   |
|       | Эмульсия нимавел-26         | 100  | 100 | 100  | 100  | 100 | 100  |
|       | ОСК                         | 0,25                                       | 0,5 | 0,75 | 0,25 | 0,5 | 0,75 |
|       | Казеин                      | 5,0  | 5,0 | 5,0  | 5,0  | 5,0 | 5,0  |
|       | Борвекром жёлтый Ж          | 0,25                                       | 0,5 | 0,75 | -    | -   | -    |
|       | Искусственный тёмно-зелёный | -  | -   | -    | -    | 1   | 1    |

**Таблица 6**

| Показания  | Варианты покрывных составов |      |      |      |      |      |      |
|--|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|
|  | 1                           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7ж   |
| Адапная нагрузка взор. НМ                                    | 340                         | 346  | 350  | 350  | 355  | 360  | 310  |
| - взорос   | 250                         | 270  | 280  | 270  | 280  | 300  | 220  |
| Стойкость покрытия к износу 1000 циклами                     | 62                          | 65   | 67   | 60   | 63   | 63   | 47   |
| Стойкость покрытия к воздействию ультрафиолетового излучения | 100                         | 100  | 140  | 120  | 140  | 150  | 80   |
| - с задерживающим эффектом                                   | 280                         | 280  | 280  | 270  | 280  | 280  | 200  |
| Термостойкость (градусы)                                     | 125                         | 131  | 139  | 127  | 133  | 139  | 117  |
| Стойкость к воздействию ультрафиолетового излучения (баллы)  | 4                           | 5    | 5    | 4    | 5    | 5    | 3    |
| Водопоглощаемость  | 30,8                        | 33,2 | 35,5 | 32,3 | 33,7 | 35,0 | 35,0 |
| Стойкость к истиранию  |                             |      |      |      |      |      |      |

**Таблица 7**

| Показания  | Варианты покрывных составов |      |      |      |      |      |      |
|--|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|
|  | 7                           | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 7ж   |
| Адапная нагрузка взор. НМ                                    | 355                         | 370  | 365  | 370  | 390  | 430  | 310  |
| - взорос   | 260                         | 300  | 305  | 315  | 320  | 340  | 220  |
| Стойкость покрытия к износу 1000 циклами                     | 70                          | 75   | 72   | 65   | 77   | 74   | 67   |
| Стойкость покрытия к воздействию ультрафиолетового излучения | 100                         | 180  | 100  | 170  | 210  | 200  | 60   |
| - с задерживающим эффектом                                   | 300                         | 290  | 300  | 310  | 300  | 300  | 200  |
| Термостойкость (градусы)                                     | 127                         | 140  | 140  | 135  | 144  | 140  | 117  |
| Стойкость к воздействию ультрафиолетового излучения (баллы)  | 4                           | 5    | 5    | 4    | 5    | 5    | 3    |
| Водопоглощаемость  | 33,1                        | 32,3 | 30,6 | 31,7 | 30,7 | 32,3 | 35,8 |
| Стойкость к истиранию  |                             |      |      |      |      |      |      |