

А. В. Островская, И. Ш. Абдуллин, И. И. Латфуллин,
И. Р. Якупов, Л. А. Зенитова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АМИНОСМОЛ НА СВОЙСТВА ТОПОГРАФИЧЕСКИХ УЧАСТКОВ ОРТОПЕДИЧЕСКОЙ КОЖИ ИЗ ОВЧИНЫ

Ключевые слова: ортопедическая кожа, фторсодержащая аминсмола, намокаемость, влагоемкость, краевой угол смачивания.

Исследовано влияние фторсодержащей аминсмола на гигиенические и гидрофильно-гидрофобные свойства различных топографических участков ортопедической кожи из овчины.

Keywords: orthopedic leather, fluorinated amino resin, moisture content, wetting angle.

Studied the influence of fluorine-containing amino resin on hygiene indicators and hydrophilic-hydrophobic properties of different topographical areas of orthopedic leather of sheepskin.

Введение

Ранее было показано [1], что наполнение кожи хромового дубления из овчины, а также шорно-седельных кож аминсмолами, модифицированными изопропиловым спиртом, приводит к повышению термостойкости, выравниванию толщины, более легкому шлифованию. Также понизилась намокаемость и влагоемкость.

Целью данной работы являлось изучение влияния фторсодержащих аминсмола на свойства ортопедической кожи из овчины.

Как известно, в кожевенном производстве используют в качестве исходного сырья шкуры овчин по качеству волосяного покрова не удовлетворяющих требованиям мехового и шубного производства. Для изготовления ортопедических кож используют, как правило, шкуры овец степных, помесных и овчины голяк. Шкуры указанных пород овец рыхлые, имеют слабый отдушистый лицевой слой. Они тягучие и недостаточно прочные на разрыв, плохо формируются и водонепроницаемы.

Повышение водостойкости кож обычно достигается путем их жирования. Однако, в процессе эксплуатации изделий из кожи жиры могут в значительной степени теряться. Избыточное жирование не всегда возможно и целесообразно. Поэтому водостойкость кожи обычно повышают с помощью специальных гидрофобизирующих средств. Их вводят в процессе жирования, додубливания и наполнения.

В качестве водоотталкивающих средств часто используют силиконы. Наряду с силиконами в последние годы достаточное распространение для повышения водостойкости кожи получили фторсодержащие соединения [2]. Известно, что влагоемкость в значительной степени определяется показателем смачиваемости. На смачиваемость оказывает влияние химический состав поверхности. Фторсодержащие органические соединения обладают уникальными свойствами. Они имеют самое низкое поверхностное натяжение – 6-8 мН/м (у воды – 71 мН/м, у карбамидоформальдегидных смола – 61 мН/м). Поверхности, обработанные фторсодержащими соединениями, смачиваются только теми жидкостями, поверхностное натяжение которых ниже, чем у фторсодержащих препаратов. Это по-

зволяет использовать фторсодержащие соединения для водоотталкивающей отделки [2,3].

Экспериментальная часть

В качестве фторсодержащего реагента в данной работе была исследована модифицированная тетрафторпропанолом карбамидоформальдегидная смола. Синтез данной смола осуществлялся по ранее разработанной методике [4,5]. Получали смола в 3 стадии без выделения промежуточных продуктов. Избыток растворителя, в отличие от ранее разработанных методик, отгоняли при помощи ротационного испарителя марки ИКА RV 10 basic. Данная модель ротационного испарителя снабжена вращающейся испарительной колбой. За счет пленки, образующейся на внутренней поверхности, увеличивается площадь испарения и, следовательно, возрастает эффективность отгонки. Прибор снабжен электронным блоком управления.

Отгонку избытка растворителя вели до значения сухого остатка 20-25 %. Затем с целью стабилизации продукта реакции значение pH доводили до 6-7. Выход смола при этом составлял 85-90 %.

На основе полученной смола были приготовлены рабочие растворы с концентрацией 1,5-2,0 %. В качестве растворителя применялась смесь диметилсульфоксида с водой в соотношении 30:70.

Результаты исследований и их обсуждение

Выбираемость растворов смола влияет не только на наполнение и додубливание, но и является важным экологическим и экономическим показателем. Результаты выбираемости смола представлены в таблице 1.

Учитывая известный факт избирательного наполнения образцов кожи аминсмолами, интересно было проанализировать выбираемость смола различными топографическими участками кожи. Приведенные в таблице 1 данные несколько выбиваются из общепринятых представлений о свойствах различных топографических участков: пола – более рыхлая, хребтовая часть – более плотная. В случае нешлифованных кож именно так и получается: в хребтовой части проникаемость внутрь дермы затруднена – выбираемость составляет 11,2 %, выби-

Таблица 1 – Выбираемость фторсодержащей аминосмолы

| Кожевенный полуфабрикат | Топографический участок | Концентрация рабочих растворов, % | | Выбираемость смолы, % |
|---|-------------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------|
| | | до наполнения | после наполнения | |
| Овчина ортопедическая хромового дубления, нешлифованная | Пола | 1,6 | 1,10 | 31,4 |
| | Хребтовая часть | 1,8 | 1,60 | 11,2 |
| Овчина ортопедическая хромового дубления, шлифованная | Пола | 2,0 | 1,40 | 30,5 |
| | Хребтовая часть | | 1,08 | 46,0 |

раемость полы – 31,4 %. В случае же шлифованных образцов зависимость диффузии рабочих растворов изменяется на обратную: хребет становится более проницаемым – 46,0 %, чем пола – 30,5 %. Вероятно более плотный хребет шлифуется лучше, чем пола. Поверхность хребта получается более пористой и проницаемой, поры открыты. Пола же, являясь мягкой, рыхлой, менее сформированной, труднее подвергается шлифованию. Поры сминаются и частично закрываются. В результате пола становится менее проницаемой. Отсюда и выбираемость шлифованного образца полы меньше (30,5 %), чем у нешлифованного (31,4 %).

Наполненные образцы подвергались испытаниям на термостойкость. Результаты показали, что при наполнении синтезированными смолами происходит дополнительное структурирование. Температура сваривания повышается на 6-7°C, происходит выравнивание по толщине. Причем данные по выравниванию коррелируются с результатами по выбираемости. Так, в случае нешлифованных образцов пола наполняется в 4,5 раза интенсивнее, чем хребтовая часть. Иная картина наблюдается в случае шлифованных образцов. Наполнение хребтовой части почти в 1,5 раза выше, чем полы.

В работе отдельно по топографическим участкам исследовались такие важные гигиенические показатели как влагоемкость и намокаемость. В целом, влагоемкость и намокаемость опытных образцов снижается по сравнению с контрольными. Стоит отметить, что оба показателя в наибольшей степени изменяются в случае полы. Так, намокаемость хребтовой части после наполнения уменьшилась на 9,6-23,5 %. Намокаемость же полы уменьшилась на 36,5-92 %. (табл. 2).

Аналогичная картина наблюдается и при измерении влагоемкости. Влагоемкость хребтовой части у шлифованных образцов уменьшается на 34,5 %, а нешлифованных на 11,8 %. Влагоемкость полы шлифованной уменьшается на 115,8 %, а нешлифованной – на 47,0 %.

Таблица 2 – Результаты определения намокаемости и влагоемкости

| Кожевенный полуфабрикат | Топографический участок | Намокаемость, % | | Влагоемкость, % | |
|--|-------------------------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| | | конт. | опыт. | конт. | опыт. |
| Овчина ортопедическая хромового дубления нешлифованная | Пола | 249,6 | 213,1 | 283,3 | 236,3 |
| | Хребтовая часть | 209,9 | 200,3 | 240,7 | 228,9 |
| Овчина ортопедическая хромового дубления шлифованная | Пола | 321,7 | 229,7 | 378,9 | 263,1 |
| | Хребтовая часть | 281,1 | 257,6 | 332,8 | 298,3 |

Уменьшение намокаемости и влагоемкости связано, вероятно, с дополнительным структурированием исследуемых образцов и их гидрофобизацией.

Изучение гидрофильно-гидрофобных свойств наполненных образцов проводили как путем определения краевого угла смачивания с помощью тензиометра марки DCAT-21, так и по времени проникновения капли воды в дерму. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты определения гидрофильно-гидрофобных свойств

| Кожевенный полуфабрикат | Топографический участок | Динамический краевой угол смачивания, град | | Время впитывания капли воды, с | |
|-------------------------------------|-------------------------|--|-------|--------------------------------|----------|
| | | конт. т. | опыт. | конт. т. | опыт. т. |
| Овчина ортопедическая нешлифованная | Пола | 90,5 | 98,3 | 219 | 452 |
| | Хребтовая часть | 94,1 | 95,3 | 262 | 291 |
| Овчина ортопедическая шлифованная | Пола | 103,3 | 103,8 | 66 | 162 |
| | Хребтовая часть | 104,8 | 108,1 | 193 | 238 |

Как видно из таблицы, абсолютные значения динамического краевого угла смачивания и времени впитывания капли воды отличаются в значительной степени. Если в случае полы динамический краевой угол смачивания изменяется лишь на 7,8 град, то время впитывания капли воды возрастает в 2 раза. При изучении изменения гидрофобных свойств наполненных образцов хребтовой части наблюдается следующая картина: динамический краевой угол смачивания увеличивается на 1,2 град, время впитывания капли воды увеличивается на 29 секунд.

При исследовании гидрофильно-гидрофобных свойств наполненных шлифованных образцов, также наблюдается повышение их водоотталкивающих свойств.

Обращает на себя внимание заметно большая по сравнению с нешлифованными образцами величина динамического краевого угла смачивания хребтовой части: 108,1 град против 95,3 град. Это может быть связано с тем, что при шлифовании поверхность приобретает новые шероховатые участки. Известно [6], что шероховатость искажает значение краевого угла смачивания. Шероховатость влияет на краевой угол смачивания по двум причинам. Первая – термодинамическая. Неровности увеличивают реальную поверхность по сравнению с идеально гладкой. Вторая причина – кинетическая. Влияние шероховатости зависит от ее ориентации по отношению к направлению растекания. Вдоль шероховатости жидкость растекается беспрепятственно. При перпендикулярной ориентации шероховатость может остановить процесс растекания и соответственно повлиять на краевой угол смачивания. Учитывая, что краевой угол смачивания шлифованных образцов возрастает по сравнению с нешлифованными, можно сделать предварительный вывод о наибольшем вкладе термодинамической составляющей на величину динамического краевого угла смачивания.

Таким образом, в случае явно выраженных шероховатых поверхностей наиболее достоверным показателем для определения гидрофильно-гидрофобных свойств образцов кожи является время впитывания капли воды.

Литература

1. А.В. Островская, И.Ш. Абдуллин, И.И. Латфуллин, А.Р. Латипова, Н.С. Гаврилова, Л.А. Зенитова, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 22, 175-177 (2013).
2. Под ред. А.П. Морыганова, Г.Е. Заикова. *Современные проблемы модификации природных и синтетических волокнистых и других полимерных материалов: теория и практика*. Научные основы и технологии, Санкт-Петербург, 2012. 446 с.
3. William A. Sheppard, Clay M. Sharts. *Organic fluorine chemistry*. Мир, Москва, 1972. 480 с.
4. А.В. Островская, И.И. Латфуллин, А.В. Чернова, А.Р. Сафиуллина, *Кожевенно-обувная промышленность*, 1, 48-50 (2012).
5. А.В. Островская, И.И. Латфуллин, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 15, 114-116 (2012).
6. М.З. Дубиновский, Н.В. Чистякова. *Технология кожи*. Легпромбытиздат, Москва, 1991. 318 с.

© **А. В. Островская** – к.х.н., доцент каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, alla.ru1941@mail.ru; **И. Ш. Абдуллин** – д.т.н., проф., зав. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ; **И. И. Латфуллин** – асс., асп. той же кафедры; **И. Р. Якупов** – бакалавр той же кафедры; **Л. А. Зенитова** – д.т.н., проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ.

© **A. V. Ostrovskaya** – Ph.D. of chemical science, associate professor, department of plasma-chemical and nanotechnology of macromolecular materials, e-mail: alla.ru1941@mail.ru; **I. Sh. Abdullin** - Doctor of Technical Science, Full Professor, head of department of plasma-chemical and nanotechnology of macromolecular materials; **I. I. Latfullin** – graduate student, department of plasma-chemical and nanotechnology of macromolecular materials; **I. R. Yakupov** – bachelor, department of plasma-chemical and nanotechnology of macromolecular materials; **L. A. Zenitova** - Doctor of Technical Science, Full Professor of department of technology of synthetic rubber.