

Выработка кож с высокими декоративными свойствами, эластичных, приятных на ощупь, с высокими физико-механическими свойствами – одна из главных задач кожевенной промышленности. Ее решение возможно только при соблюдении технологической дисциплины, контроле качества на всех стадиях технологического процесса, использовании современного оборудования, внедрения прогрессивных методов обработки кож и новых эффективных химических материалов. Покрывное крашение – это способ отделки кож, заключающийся в нанесении на лицевую поверхность кожи композиционного покрытия для придания ей красивого внешнего вида, защиты от влаги, механических и химических воздействий. Безусловно, необходимо стремиться к тому, чтобы при образовании покрытия не ухудшить санитарно-гигиенических свойств кожи. Таким образом, покрывное крашение – важнейшая операция кожевенного производства. При этом выравнивается неоднородность лицевой поверхности кожи по цветовому тону, улучшаются эксплуатационные свойства кожи: кожа с покрытием меньше загрязняется, грязь легко очищается [1]. Кроме того, покрывное крашение – основное средство для получения модного цветового тона, который в значительной степени определяет ассортимент кож [2]. В связи с использованием для изготовления верха обуви всех видов и сортов кожевенного сырья изменилось основное назначение покрытий. Мягкость, эластичность, естественный внешний вид при наличии небольших сырьевых пороков, подчеркивающих натуральность кожи, – таковы современные требования к коже для верха обуви. Традиционная отделка кож с применением в покрывных композициях пигментных концентратов не отвечает требованиям современной моды к их внешнему виду, так как толстая покрывная пленка скрывает не только сырьевые пороки, но и мерю натуральной кожи [3]. Таким образом, увеличение выпуска кож с естественной лицевой поверхностью является сегодня одним из основных направлений в выработке кож для верха обуви. Это достигается применением новых отделочных материалов и способов отделки, позволяющих маскировать лицевые пороки и дефекты кожи, сохраняя в целом ее естественную мерю [4]. Отсюда вытекает целый комплекс требований, которым в настоящее время должны отвечать комплексные покрытия на коже. Эти требования можно разделить на четыре основные группы: 1. Технологические: устойчивость к влажно-тепловым и термомеханическим обработкам; устойчивость к воздействию воды и органических растворителей; устойчивость при получении покрытий без взъерошивания затяжной кромки. 2. Эксплуатационные: устойчивость к многократному изгибу; достаточно высокие предел прочности при растяжении и адгезия к коже; устойчивость к ударам, царапинам, к сухому и мокрому трению, морозостойкость. 3. Гигиенические: паропроницаемость; паро- или влагообменные и теплозащитные характеристики; гигроскопичность; бактериальность. 4. Эстетические: нарядный внешний вид; блеск или матовость;

легкость и простота ухода за обувью. Удовлетворение всех этих требований возможно лишь при рациональном подборе и сочетании отделочных материалов и надлежащей подготовке самой кожи к покрывному крашению [5]. Покрытия в условиях изготовления и носки обуви должны удовлетворять требованиям, приведенным в таблице 1.

Показатель	Оценка покрытия	Удов. Хор.	Отл.	Термостойкость, °С
115-120	130	Более 140	Устойчивость покрытия к многократному изгибу, тыс. изг.	30 40
Более 50	Устойчивость покрытия к истиранию на мокрой коже, число обор.	200	300	Более 500
Устойчивость покрытия к действию органических растворителей, %	30-40	70-80	Более 100	Адгезия покрытия, Н/м, к сухой коже
200	500	Отрыв с лицевым слоем кожи	Адгезия покрытия, Н/м, к сухой коже	100 150-200
Более 300	Морозостойкость, баллы - при растяжении - при изгибе	3 3 4 4 5 5	В настоящее время покрывное крашение - основной метод отделки кож как в нашей стране, так и за рубежом. В состав покрывных красок для отделки кож входят следующие компоненты: пленкообразователи (связующие), пигментные концентраты (пасты), органические красители, вспомогательные вещества, пластификаторы, поверхностно-активные вещества (ПАВ), растворители, разбавители [2]. Покрытие на коже является многослойным; оно формируется из нескольких слоев покрывных композиций; пропитывающий (непигментированный) грунт, пигментированный грунт, покрывная краска, закрепляющий слой. Целью грунтования кож с использованием специальных грунтов является уменьшение или устранение отдушистости и отмина [6], а также повышение эксплуатационных показателей кож. Грунт проникает на определенную глубину в кожу, уплотняет ее поверхность, нивелирует всасывающую способность и цвет кожи [10]. Формирование покрытия для кож с естественной (нешлифованной) и шлифованной лицевой поверхностью осуществляется по-разному. Непигментированный грунт проникает только в крупные поры кож с нешлифованной лицевой поверхностью, имеющих плотную лицевую мембрану, и механически «заклинивается», создавая подложку для следующих слоев покрытия. Иная картина наблюдается для кож со шлифованной лицевой поверхностью. При шлифовании лицевая мембрана практически полностью удаляется и открывается множество волосяных сумок, которые заполняет полимер пропитывающего грунта. Таким образом, покрывное крашение кож начинается с нанесения непигментированного (пропитывающего) грунтов, обычно в виде дисперсии пленкообразователей, пенетратора. Полимер грунта способствует уплотнению сосочкового слоя кожи, укрепления связей между сосочковым и сетчатым слоями [7]. Назначение пропитывающего грунта - скорректировать впитывающую способность кожи, создать необходимую подложку для последующего цветного покрытия, предотвратить отмин и отдушистость, т.е. зафиксировать волокнистую структуру таким образом, чтобы ее элементы могли свободно изгибаться и выпрямляться, но не имели бы	

возможности перемещаться относительно друг друга или смещаться относительно нижележащих (эффект «пришивки»). Эти условия достигаются в том случае, если полимер в виде армирующей сетки заполняет кожу на оптимальную глубину (приблизительно 10-25% толщины кожи); при этом уменьшается и пористость. В качестве пропитывающих грунтов применяются дисперсии мягких полимеров (с низким модулем эластичности) и высокой степенью дисперсности. Пропитывающий (непигментированный) грунт наносят на кожу обычно с помощью валичных и щеточных методов нанесения. Пигментированный грунт придает поверхности кожи необходимый цвет по всей площади кожи, выравнивает микронеровности, складки и непрокрасы после барабанного крашения, полосы от шлифования. Он должен только слегка проникать в кожу, поэтому имеет повышенную вязкость. Полимеры для пигментированных грунтов в основном мягкие, лишь с малой добавкой жестких полимеров. Важным компонентом этого грунта являются пигментные концентраты. Для достижения оптимальной адгезии пигмент должен равномерно распределяться в пленке. Количество вводимого в грунт пигмента находится в прямой связи с его кроющей способностью. Пигментированный грунт наносится на кожу на щеточных или распылительных агрегатах. Покрывная краска придает коже красивый внешний вид, устойчивость к трению, к действию повышенной температуры. Исходя из этого к составу покрывной краски и, прежде всего к пленкообразователям предъявляются определенные требования. Пленкообразователи должны быть более жесткими, т.е. иметь более высокий модуль эластичности и более термостойкими, чем пленкообразователи, применяемые в нижних слоях комплексного покрытия. Повышение термостойкости покрытия имеет большое значение, так как оно предотвращает нарушение покрытия горячим прессованием в процессах изготовления обуви. После нанесения пигментированного грунта поверхность кожи равномерно укрыта, поэтому количество пигментного концентрата в покрывной краске (по сравнению с пигментированным грунтом) снижается. Покрывную краску в виде очень тонких слоев наносят на кожу на распылительных агрегатах. Закрепляющий слой – самый верхний слой покрытия, который придает коже блеск, повышает устойчивость покрытия к механическим воздействиям, к действию влаги, органических растворителей, к термообработке в условиях обувного производства. Закрепляющую композицию наносят на кожу на распылительных агрегатах. Достижение необходимого эффекта при окончательной отделке возможно только при тщательном подборе пленкообразователей. Однако следует подчеркнуть, что не существует универсальных схем покрывного крашения кож, как нет и универсальных пленкообразующих материалов (одни пленкообразователи могут иметь преимущество перед другими лишь по отдельным технологическим показателям), поэтому покрывное крашение чаще других операций кожевенного

производства подвержено изменениям. Необходимой операцией после нанесения покрытий на поверхность кож, является их отверждение, т.е. превращение их в твердое состояние. На практике обычно эту операцию называют сушкой. Формирование покрытий из лакокрасочных систем может быть проведено: 1) в естественных условиях (на открытой площадке или в помещении) при температуре окружающего воздуха и 2) в искусственно созданных условиях – при энергетическом воздействии на материал (тепловом, световом, радиационном и т.д.) Первый вид отверждения не связан с использованием какого-либо оборудования и затратой энергии. Однако он длителен, неприемлем при поточных способах и приводит к получению покрытий недостаточно высокого качества. Искусственное отверждение позволяет существенно ускорить технологический процесс и улучшить качество покрытий, однако требует специального оборудования и затраты энергии. Из-за выигрыша во времени и в качестве покрытий искусственное отверждение получило исключительно большое распространение в промышленности. С расширением объема применения искусственных способов отверждения сильно возросли энергозатраты на производство покрытий. В настоящее время отверждение покрытий – наиболее энергоемкая стадия всего технологического процесса. Особенно актуально это для кожевенной промышленности, так как покрытие на коже многослойное, и требует отверждения после нанесения каждого слоя. Соответственно расходы на энергию увеличиваются в 2-3 раза. Покрытие на производстве отверждают в сушильных камерах при температуре 50-55°C. В связи с тем, что кожа – это натуральный материал, состоящий из органических белков коллагена, есть риск, что под действием температуры они претерпевают какие-либо структурные изменения, что впоследствии, может негативно сказаться на качестве готовой кожи. Поэтому, проблема разработки альтернативного метода отверждения покрытий, сокращающего длительность проведения процесса и уменьшающего отрицательное влияние на структуру кожевенного материала, сегодня, является актуальной проблемой. Одними из наиболее экономически выгодных являются способ отверждения покрытий под действием УФ-излучения и радиационное отверждение [11]. Метод отверждения покрытий под действием УФ-излучения («УФ-сушка») основан на способности УФ-лучей инициировать реакцию полимеризации ряда олигомеров, входящих в состав лакокрасочных материалов [8] Достоинствами этого способа являются относительно высокая производительность, малые затраты энергии и простота оборудования. Вместе с тем, отверждение под действием УФ-излучения применимо к ограниченному числу лакокрасочных материалов. Его используют главным образом при получении покрытий из материалов, способных отверждаться за счет реакции полимеризации. Такие покрытия получают на древесине, картоне, бумаге, тканях, нередко на металлах и других материалах. Энергия УФ-излучения достаточно высока – 3-12 эВ, что в 2-4 раза выше энергии

видимого света. Самое коротковолновое УФ-излучение (длины волн 100-280 нм), обладающее наиболее высокой энергией, абсорбируется, как правило, в верхних слоях покрытия, что снижает полноту отверждения. Поэтому для эффективного отверждения всего покрытия предпочтительнее длинноволновое излучение (315-380 нм). Для инициирования реакций отверждения применяют УФ-инициаторы и УФ-сенсibilizаторы. В качестве фотоинициаторов применяют бензофенон и его производные – бензил, простые эфиры бензоина, бензилкетали,  $\alpha$ -аминоалкилфеноны, моно- и дибензоилфосфиноксиды и др. УФ-сенсibilizаторами (ускорителями) обычно служат алифатические амины (N-метилдиэтанолламин, триэтанолламин и др.) Ускоряя процесс отверждения, они нередко сокращают жизнеспособность композиций. Для получения покрытий применяют следующие олигомерные пленкообразователи: полиэфирмалеинаты, полиэфиракрилаты, полиуретанакрилаты, силиконакрилаты. С максимальной скоростью формируются непигментированные покрытия, т.к. введение пигментов замедляет процесс. Это связано с тем, что большинство широко используемых пигментов поглощает УФ-лучи в той спектральной области (200-400 нм), что и фотоинициаторы. Отверждение ускоренными электронами считается одним из самых быстрых способов формирования лакокрасочных покрытий: время образования пленки колеблется от долей секунды до нескольких секунд. Источником ускоренных электронов обычно служат низкоэнергетичные ускорители прямого действия. Отечественной промышленностью освоен выпуск разных типов ускорителей мощностью от 1 до 25 кВт и с энергией электронов 0,05-0,2 кДж. Генерируемые этими ускорителями электроны обладают низкой проникающей способностью, поэтому их используют для отверждения покрытий толщиной не более 500 мкм; остаточной радиации при этом не наблюдается [11]. Радиационное отверждение применимо не к любым материалам, оно эффективно, как и в случае УФ-отверждения, лишь для пленкообразователей, способных к химическим превращениям за счет реакции полимеризации. В настоящее время этот метод применяется для отверждения лакокрасочных материалов (лаков, грунтовок, эмалей) на основе ненасыщенных полиэфиров, полиакрилатов, эпоксиакрилатов, полиуретанакрилатов. Предпочтительны материалы без растворителей. При радиационном отверждении проявляется ингибирующее действие озона и кислорода воздуха. Поэтому главное внимание следует уделять выбору пленкообразователей, двойная связь которых не подвержена озонному и кислородному ингибированию, и осуществлению процессов доотверждения поверхностного слоя по механизму ионной полимеризации [11]. Качество покрытия играет важную роль в отделке кожи. Входящие в состав покрывных красок пленкообразующие вещества – полимеры эфиров акриловой кислоты – относятся к классу термопластичных, поэтому эластические свойства образуемых ими пленок сохраняются только в отдельном интервале температур: при

пониженных температурах эластичность пленок падает, при повышенных – пленки размягчаются, становятся клейкими. Опыт работы обувной промышленности показывает, что покрытия на основе полиакрилатных пленкообразователей часто разрушаются при изготовлении обуви вследствие недостаточной термостойкости и низкой их устойчивости к действию органических растворителей. Увеличение температурного интервала путем структурирования линейных полиакрилатов введением небольшого количества активных групп с образованием сшивок между цепями не решило указанной проблемы, и исследователи при создании новых пленкообразователей без наличия отмеченных пороков пошли по пути создания новых «сетчатых» структур. «Сетчатая» структура создается при полимеризации с образованием ковалентных связей между соседними межмолекулярными цепями. Пленкообразователи сетчатой структуры нечувствительны к действию органических растворителей и являются термостойкими [4]. Химической основой для получения пленок сетчатой структуры послужили полиуретаны. Они позволяют получать пленки для покрытия любой степени эластичности с заданными физико-механическими свойствами. Такие покрывные композиции являются очень устойчивыми в различных средах. Покрытие на коже имеет высокую стойкость к истиранию в сухом и влажном состоянии, хорошо полируются, плохо впитывают влагу, а также бензин и другие органические растворители. Такие пленки значительно улучшают стойкость к многократному изгибу, истиранию в сухом состоянии и высокую адгезионную способность покрытий при горячем прессовании и при повышенной температуре затяжки обуви. Полиуретаны – один из видов полимерных материалов, имеющих большое промышленное значение. К полиуретанам относят высокомолекулярные соединения, содержащие значительное количество уретановых групп, независимо от строения остальной части молекул. Уретан можно рассматривать как эфир неустойчивой карбаминной кислоты или как амидоэфир угольной кислоты, уретановая группа которого имеет строение  $-O-CO-NH-$  [1]. История возникновения полиуретанов началась в 30-е годы прошлого столетия, когда Уоллес Хьюм Карозерс (США) провел исследования по синтезу полиамидов. На основании этих исследований в концерне "Farbenindustrie" (Германия) начались работы по созданию полимерных материалов, подобных полиаидам. В 1937 году всемирно известный ученый Байер с сотрудниками синтезировали полиуретановые эластомеры взаимодействием диизоцианатов с различными гидроксилсодержащими соединениями. Затем на основе этих композиций они получили пенополиуретаны. Работы того периода преследовали цель заменить полиуретанами такие стратегические материалы, как натуральный каучук, сталь, пробку. С того времени эта область химии полимеров развивалась бурными темпами. В СССР исследования в этом направлении начаты в 60-х годах. Велись работы в институтах АН СССР, в ряде ВУЗов и НИИ. Полиуретаны

(ПУ) являются универсальным материалом: на их основе изготавливают эластичные, полужесткие и жесткие материалы. ПУ перерабатывают практически всеми существующими технологическими методами: экструзией, прессованием, литьем, заливкой на стандартном оборудовании. На их основе получают все известные типы полимерных материалов и изделий: наполненные, армированные, вспененные, ламинированные, листовые, в виде плит, блоков, профилей, панелей, волокон и пленок. Изделия из ПУ могут быть как прозрачные, так и окрашенные в разнообразные цвета [2]. Полиуретановые эластомеры характеризуются высокими значениями прочности и сопротивления раздиру, износостойкостью, устойчивостью к набуханию в различных маслах и растворителях, а также озоно- и радиационностойкостью. Сочетание высокой эластичности с широким диапазоном твердости определяет превосходные эксплуатационные свойства изделий на их основе [5]. Особенность полиуретанов - исключительно высокие физико-механические свойства, по некоторым параметрам превосходящие не только все типы резин, каучуков, но и металлы. Полиуретан придает изделиям такие полезные свойства, которые недостижимы для обычных резин. Во-первых, это повышенное значение твердости, что позволяет использовать полиуретан для изделий, работающих с особо сильным механическим нагружением, например, для валов холодной прокатки или гибки стали. Во-вторых, непревзойденная износостойкость и абразивная стойкость. Полиуретаны широко применяют в форме лаков, клеев, пленочных материалов. Лучшими материалами для закрепления покрытий на коже считаются полиуретановые лаки. С их помощью получают покрытия, которые отличаются высокой адгезией, устойчивостью в сухом и мокром состоянии к царапанию, трению и горячему глажению, а также к действию органических растворителей, применяемых при химической чистке изделий из кожи. Полиуретаны в форме водных дисперсий (латексов) можно использовать на различных операциях покрывного крашения кож: в непигментированном грунтовании, покрывном крашении в качестве основного пленкообразователя при закреплении покрытий [1]. В России на некоторых кожевенных предприятиях для закрепления покрытий на коже применяют полиуретановый лак УР-5112, состоящий из гидроксилсодержащего полиэфируретана и отвердителя полиизоцианурата ТГ. Для улучшения розлива, внешнего вида покрытия и ускорения высыхания в гидроксилсодержащий полиэфируретан вводят специальные добавки и растворители. Лак УР-5112 по свойствам соответствует байген-лаку фирмы «Байер» (Германия), но высыхает быстрее, что обуславливает его применение при закреплении покрытий на некоторых кожевенных заводах. Тем не менее, скорость высыхания закрепляющего слоя лака УР-5112 значительно больше скорости высыхания нитролаков, поэтому наибольший интерес для закрепления покрытий представляют лаковые композиции полиуретанов с нитролаками, скорость высыхания которых не отличается от скорости высыхания нитролаков.

Пленки на коже, полученные из композиции лака УР-5112 и нитролаков НЦ-573, имеют высокую устойчивость к многократному изгибу, мокрому трению и термообработке. Из других полиуретанов в небольших объемах при отделке кож применяют лак, разработанный в ЦНИИКПе, на основе касторового масла (глицеридов рицинолевой кислоты) и ТДИ (толуолдиизоцианат). Глицериды содержат вторичную гидроксильную группу, проявляющую невысокую активность и обеспечивающую спокойное протекание реакции с изоцианатной группой ТДИ. Реакцию образования полиуретана может ускорить катализатор, в качестве которого особенно эффективен нитрат кобальта. При применении катализатора возрастает прочность пленки и снижается ее липкость. В настоящее время в России существуют различные фирмы - производители полиуретановых латексов различного назначения. Это компания «Тимберал» (г.Москва), ООО НПП «Макромер» (г.Владимир), ООО ПКФ «Эласт-Уретаны» (г.Казань) и другие. Компания «Тимберал» успешно занимается производством полимеров с 2000 года. ООО ПКФ «Эласт-уретаны» образовано в 2000г. Предприятие занимается производством полиуретановых латексов промышленного назначения основанных на синтезе полиоксипропиленгликоля (мол.массы 1000) и линейных полиэфиров на основе диметилформамида (мол.массы 2000). Дисперсия Витур 515 (на основе ДМФА) выпускается в объеме 12 тонн/мес. Дисперсия позволяет получать качественные покрытия с высокими показателями прочности и стойкостью к воде. Данная дисперсия широко применяется в производстве хозяйственных перчаток и рукавиц (ООО «Аленка», г.Дзержинск, выпускающее 3 млн.пар перчаток в месяц). Компания "Макромер" образована в 1990г. на базе отдела реакционно-способных олигомеров НПО "Полимер-синтез" (г.Владимир) и является правопреемником основных направлений отдела в области полупродуктов для полимерной и технической химии. На сегодняшний день наиболее успешным среди данных предприятий является ООО НПП «Макромер», выпускающее более 3-х тысяч тонн полимеров в год. Полиуретановые дисперсии позволяют получать высококачественные матовые и глянцевые покрытия различных материалов и поверхностей любой степени эластичности и с заданными физико-химическими свойствами. Отличительной особенностью полиуретановых дисперсий «Аквапол» является способность формировать покрытия с повышенной износостойкостью. Получаемые покрытия являются очень устойчивыми в различных средах, имеют значительно стойкость к многократному изгибу и высокую адгезионную способность при повышенной температуре. У разработанных дисперсий размер частиц составляет не более 300 нм, что обеспечивает высокую стабильность её при хранении. Предложены специальные рецептуры с размером частиц 20-50 нм, позволяющие получать высококачественные глянцевые покрытия. При необходимости повысить вязкость рабочих композиций рекомендуется использовать загуститель «Лапрол® ДЗ». Дисперсии «Аквапол» могут быть

использованы в качестве связующего и/или пленкообразователя в композициях различного назначения для: грунтования и окончательной отделки кож; получения покрытий на плащевых, рюкзачных, зонтичных тканях; верхнего покрытия моющихся обоев; пропитки и обработки бумаги и изделий из нее; получения искусственной кожи; склеивания различных материалов; пигментной печати по тканям; пропитки различных тканых и нетканых материалов [9].

Предприятие обеспечивает многие кожевенные предприятия России полиуретановыми дисперсиями марок «Аквапол» - 10, 11 и 30, которые используются для грунтования и окончательной отделки натуральных кож. Таким образом, можно предполагать, что полиуретановые латексы отечественного производства имеют спрос среди предприятий кожевенной промышленности, и, стало быть, их производство является перспективным. Также следует отметить, что цена за 1 кг. отечественных полиуретанов в 3-4 раза ниже зарубежных, что практически не отражается на качестве продукции. Поэтому, использование отечественных полиуретанов предприятиями кожевенной промышленности, может привести к удешевлению выпускаемой ими продукции, и, следовательно, увеличению конкурентоспособности продукции Российских предприятий кожевенной промышленности.