

Введение Ранее было показано [1], что наполнение кожи хромового дубления из овчины, а также шорно-седельных кож аminosмолами, модифицированными изопропиловым спиртом, приводит к повышению термостойкости, выравниванию толщины, более легкому шлифованию. Также понизилась намокаемость и влагоемкость. Целью данной работы являлось изучение влияния фторсодержащих аminosмол 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 формуются и водопроницаемы. 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 смол - 61 мН/м). Поверхности, обработанные фторсодержащими соединениями, смачиваются только теми жидкостями, поверхностное натяжение которых ниже, чем у фторсодержащих препаратов. Это позволяет 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 смолы осуществлялся по ранее разработанной методике [4,5]. Получали смолу в 3 стадии без выделения промежуточных продуктов. Избыток растворителя, в отличие от ранее разработанных методик, отгоняли при помощи ротационного испарителя марки IKA 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 смолы при этом составлял 85-90 %. На основе полученной смолы 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 смол влияет не только на наполнение и додубливание, но и является важным экологическим и экономическим показателем. Результаты выбираемости смолы представлены в таблице 1. Учитывая известный факт избирательного наполнения образцов кожи аминосолами, интересно было проанализировать выбираемость смолы 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 проницаемость 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 хромого дублирования, нешлифованная	Пола	1,6	1,10	31,4
Хребтовая часть	1,8	1,60	11,2	Овчина ортопедическая хромого дублирования, 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. Пores сминаются и частично закрываются. В результате пола становится менее проницаемой. Отсюда и выбираемость шлифованного образца пола 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 пола. 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 пола. 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. опыт. конт. опыт. 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.