

Как известно [1], аминосмолы на основе карбамида и других диаминов широко применяются в кожевенно-меховом производстве. Они способны избирательно наполнять и додубливать. Однако кожевенный полуфабрикат, наполненный аминосмолами, со временем приобретает хрупкость за счет продолжающейся конденсации реакционноспособных метилольных групп. Наличие свободных метилольных групп придает также полуфабрикату повышенную гидрофильность. Ранее [2] на кафедре плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ был разработан способ получения модифицированных аминосмол на основе карбамида, лишенных вышеперечисленных недостатков. Целью данной работы является изучение возможности применения синтезированных олигомеров в качестве наполняющих и додубливающих реагентов в производстве стелечной кожи из шкур КРС и кожи хромового дубления из шкур овчины. Стелечная кожа получается с использованием растительных и синтетических дубителей и предварительным хромированием. Для наполнения были выбраны аминосмолы, модифицированные изопропиловым спиртом. Модифицированные аминосодержащие олигомеры, содержат значительно меньшее число свободных метилольных групп, чем немодифицированные. Однако они все еще способны при продолжительном хранении и использовании конденсироваться с образованием нерастворимого полимера. Чтобы избежать преждевременной конденсации синтезированные аминосмолы дополнительно стабилизировали поддержанием pH раствора в пределах 6-8 [3]. Перед наполнением образцы кожи увлажняли. Наполнение проводили растворами смол разной концентрации из расчета 1 % - 5 % от массы полуфабриката. В качестве растворителей были испытаны диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО), вода, а также ДМСО:вода в разных соотношениях. Использование ДМФ в процессе наполнения приводит к окрашиванию рабочего раствора в сине-зеленый цвет. Происходит вымывание несвязанного дубителя. Применение водного раствора смолы заметно повышает гидрофильность исследуемых образцов. Выравнивание по толщине незначительное. ДМСО также, как и ДМФ является биполярным апротонным растворителем. К весьма положительным свойствам ДМСО относится его пенетрирующая способность и малая токсичность. Предварительное исследование влияния ДМСО на кожевенный полуфабрикат показало отсутствие окрашивания рабочего раствора. Следовательно, если и происходит вымывание дубителя, то в очень незначительной степени. Однако температура сваривания образца кожи заметно снизилась. Температура сваривания контрольного образца 106-107°C, тогда как температура сваривания опытного образца составила всего лишь 47-49°C. Усадка при этом равна 52,7 %. Практически произошло раздубливание полуфабриката. Использование же растворов синтезированных смол в ДМСО нивелирует отрицательное воздействие исходного диметилсульфоксида. Так, обработка образца кожи из

овчины 1 %-м раствором аминсмола, модифицированной ИПС, приводит к уменьшению усадки по сравнению с предыдущим опытом на 28,5 %.

Температура сваривания при этом находится в пределах 78-79°C. Использование более концентрированных растворов смол (3-5%) приводит к следующим результатам. Температура сваривания опытных образцов, обработанных 3 %-м раствором составляет 103-104°C, что всего лишь на 2-3°C ниже температуры сваривания контрольного образца. Усадки практически нет. В работе было исследовано также влияние смесового растворителя, состоящего из ДМСО и воды. Оптимальным оказалось соотношение ДМСО:вода равное 30:70. В случае образцов хромового полуфабриката из овчины температура сваривания опытного образца составила 115°C против 107°C у контрольного образца. Температура сваривания образцов шорно-седельной кожи возросла на 14°C (от 80°C у контрольного до 94°C в опытном образце). Выравнивание по толщине максимальное. Таким образом, использование смесового растворителя ДМСО:вода в соотношении 30:70 нивелирует отрицательное воздействие ДМСО на кожевенный полуфабрикат. Причем пенетрирующие свойства рабочего раствора сохраняются. Смола проникает внутрь полуфабриката, распределяется в нем и структурирует коллаген, что подтверждается повышением температуры сваривания и выравниванием полуфабриката по толщине. Результаты обработки кожевенных полуфабрикатов растворами синтезированных смол с концентрацией 5 % находятся на уровне результатов обработки рабочими растворами с концентрацией смолы 3 %. Таким образом, оптимальным является использование смесового растворителя ДМСО:вода в соотношении 30:70. Оптимальная концентрация смолы 3 %. Как известно [4], дополнительное структурирование кожевенных полуфабрикатов приводит к их гидрофобизации. Гидрофильно-гидрофобные свойства определялись по времени впитывания капли воды испытуемыми образцами кож. Капля воды, нанесенная на поверхность контрольного образца стелечной кожи, впитывается в течение 15-16 минут. Время впитывания капли воды в образец стелечной кожи, обработанный аминсмолой, увеличивается до 27-28 минут. Образцы кожи хромового дубления из овчины более гидрофильны. Время впитывания капли воды в контрольный образец составляет 1,5 минуты, в опытный – 2-2,5 минуты. Итак, дополнительное структурирование исследованных образцов, модифицированными аминсмолами, приводит к их гидрофобизации. Было интересно выяснить, является ли эффект гидрофобизации поверхностным или распространяется на всю толщину дермы. При нанесении на наполненный, слегка подшлифованный образец стелечной кожи капля воды оставалась неизменной вплоть до ее полного испарения. Время испарения капли – 1 час 34 минуты. После второго шлифования капля впиталась немного быстрее через 1 час 30 минут, после третьего шлифования – через 50 минут, после четвертого шлифования толщина образца уменьшилась в целом на 1/3 от первоначальной

величины, и капля воды впиталась в течение 41,5 минуты (рис. 1). Как следует из рисунка 1, эффект гидрофобизации наполненных образцов не только устойчив к истиранию, но и возрастает по мере шлифования до определенного предела. Из полученных данных следует, что наибольшее количество смолы сосредоточено и структурировано под лицевым слоем. Хорошо сформированная структура лицевого слоя, вероятно, является серьезным препятствием для проникновения раствора смолы. По-видимому, модифицированная изопропиловым спиртом аминсмола в виде раствора в смеси ДМСО:вода в наибольшей степени проникает в толщу дермы со стороны сравнительно рыхлого бахтармянного слоя и концентрируется под лицевым слоем. Рис. 1 - Зависимость впитывания капли воды наполненными образцами шорно-седельной кожи от глубины шлифования: 1 – нешлифованный образец; 2 – после снятия лицевого слоя; 3 – после 2-го шлифования; 4 – после 3-го шлифования; 5 – после 4-го шлифования. Закономерность изменения гидрофобности образцов как в случае стелечной кожи из шкур КРС, так и в случае хромовой кожи из шкур овчины одинакова. Однако абсолютные величины гидрофобности разные. Важными для всех видов кож являются гигиенические свойства. В работе изучались следующие показатели: намокаемость, влагоемкость, пористость и шлифуемость. Намокаемость уменьшается после наполнения как в случае стелечных кож, так и кож хромового дубления из шкур овчины. Уменьшение намокаемости связано, вероятно, с гидрофобизацией исследуемых образцов. Аналогично изменяется и влагоемкость. Причем влагоемкость образца кожи стелечной уменьшается в большей степени, чем влагоемкость образца кожи хромового дубления из овчины. Известно, что кожи, наполненные аминсмолами хорошо шлифуются. Шлифуемость опытных образцов стелечной кожи возросла в 1,57 раза, шлифуемость образцов кожи хромовой из овчины увеличилась в 2,36 раза. Закономерно после наполнения уменьшается пористость опытных образцов. В случае стелечных кож пористость кожи, практически полностью сформированной в процессе дубления, уменьшилась в 2 раза, тогда как пористость хромовых кож, формирование которых продолжается вплоть до процесса сушки, уменьшилась в 4,4 раза. На рисунках 2 и 3 представлены изображения поперечных срезов наполненного образца шорно-седельной кожи (рис.2) и контрольного образца (рис.3), полученные методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ). Рис. 2 – КЛСМ-изображения поперечного среза контрольного образца шорно-седельной кожи (увеличение $\times 100$) Рис. 3 – КЛСМ-изображения среза образца шорно-седельной кожи, наполненного 3 %-м раствором смолы (увеличение $\times 100$) Как следует из рисунков, структура дермы наполненного образца более упорядоченная по сравнению с контрольным образцом. Пучки волокон более равномерно распределены. Межволоконные расстояния практически одинаковы. Это особенно характерно для участков дермы, расположенных непосредственно под

лицевым слоем.