

УДК 675.046

Е.С. КАСЬЯН

Київський національний університет технологій та дизайну

**ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ АДГЕЗІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ  
«ПОЛІМЕРНЕ ПОКРИТТЯ–ШКІРА»**

*У статті наведено результати оцінювання ефективності адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі полімерними матеріалами з підвищеними адгезійними властивостями. Міцність адгезійних з'єднань оцінювалась з використанням сольватного методу і динамічних впливів на покриття перед визначенням адгезії. Показано роль хімічної складової адгезійної взаємодії в забезпеченні високих показників адгезії покриття до шкіри*

**Ключові слова:** адгезійна взаємодія, «полімерне покриття–шкіра», сольватний метод

Посилення адгезійної взаємодії можливе за участю зв'язків будь-якого типу, оскільки природа зв'язку не накладає принципових обмежень на можливість їх участі в процесах адгезійної взаємодії. Вірогідним є також виникнення змішаних, чи комбінованих, типів зв'язку, коли, наприклад, внутрішньомолекулярні взаємодії виникають за рахунок ковалентних сил, а міжмолекулярні – за рахунок Ван-дер-Ваальсових. Виникнення сил чи зв'язків різних типів багато в чому обумовлюється природою контактуючих поверхонь. Для повного енергетичного аналізу утворених адгезійних з'єднань необхідно розглядати можливу участь у взаємодії всіх типів сил, що здатні виникати в поверхневому шарі при формуванні покриття на шкірі.

Розглянуті основи адгезійної взаємодії в поверхневому шарі в процесі оздоблення [1, 2] показали, що залежно від середовища, тобто від наявності в контактуючому шарі вологи, у формуванні адгезійної взаємодії приймають участь різні за природою чинники, насамперед, відношення поверхневої енергії поверхонь полімеру й шкіряного напівфабрикату з урахуванням площі контактуючої поверхні та різниці поверхневих зарядів шкіри й полімеру.

**Об'єкти та методи дослідження**

Об'єктами досліджень є процеси адгезійної взаємодії, що відбуваються під час формування полімерного покриття на лицьовій поверхні шкіряного напівфабрикату.

Дослідження адгезійної взаємодії у товщі контактуючого шару шкіри і покриття, викладені в роботі, базуються на двох типах полімерних систем: розчинів (ЗПУ) та дисперсій (Д-ЗПУ) структурно зафарбованих поліуретанів [3, 4], що вміщують у своїй структурі хімічно зв'язані азобарвники з різноманітними реакційноздатними функціональними групами, та поліакрилатів і поліакрилоуретанів, попередньо хімічно модифікованих з метою підвищення реакційної здатності їх макромолекул та регулювання фізико-механічних характеристик полімерів. На базі цих матеріалів створено модифіковані полімерні акрилові (МАК) та акрилоуретанові (МАУК) композиції [5, 6], здатні забезпечити покриттю високі адгезійні властивості.

Оцінка енергії взаємодії адгезиву й субстрату за допомогою простого розрахунку на сьогодні є проблематичною, оскільки навіть для простих систем існуючі наукові підходи потребують значного числа припущень [7]. Тому, найбільш прийнятним і вірогідним, з мінімумом недоліків, є підхід, що базується на вивченні міцнісних характеристик адгезійних з'єднань, за умови, що при руйнуванні системи вивільнюється така ж кількість енергії, яка була витрачена на її утворення [8–10].

Також, цілком прийнятним у даному випадку є сольватичний метод оцінки ефективності адгезійного з'єднання, заснований на вивченні закономірностей поведінки відповідних систем у рідких середовищах – інертних і активних. У більшості випадків такий вплив призводить до зменшення міцності адгезійних з'єднань [9, 11].

В основу даного ефекту покладено дві причини – зниження когезійних характеристик перехідних шарів внаслідок впливу адсорбційно-активних середовищ, або ж внаслідок пластифікуючої дії молекул дифузантив, а також ослаблення міжфазних зв'язків завдяки розклинюючому впливу шару рідини і встановленню адсорбційно-десорбційної рівноваги на границі розділу фаз [12]. Перша група факторів визначає вплив органічних рідин, а друга – води. Очевидно, що загальною причиною в даному випадку є зниження міжфазної поверхневої енергії.

#### **Постановка завдання**

Метою дослідження є вивчення ефективності адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі полімерними матеріалами та композиціями з підвищеними адгезійними властивостями.

#### **Виклад основного матеріалу**

Найважливішою, з практичної точки зору, для оздобоної шкіри та виробів з неї є взаємодія адгезійних з'єднань з водою. Вплив води і водних розчинів мінеральних солей у поєднанні з механічними впливами, зокрема в процесі експлуатації шкіряних виробів, може істотно знизити адгезійну міцність покриття зі шкірою, що у деяких випадках призводить до майже повного відокремлення адгезиву від субстрату навіть тоді, коли полярні розчинники не впливають на міцність покриття.

Процес оздоблення, що полягає у стадійному нанесенні водних покриттєвих композицій на гідрофільну лицьову поверхню шкіряного напівфабрикату та наступному обов'язковому підсушуванні, створює умови, за яких формування покриття відбувається при вологості дерми 10...20 %, тобто виникнення адгезійної взаємодії в системі "полімер–шкіра" проходить у вологому середовищі.

Оскільки шкіра є гідрофільним матеріалом, то в процесі експлуатації та під час зберігання шкіряних виробів у нормальних умовах вона (тобто шкіра) містить близько 16...18 % вологи. Піт, що виділяється в процесі експлуатації виробу, дифундує крізь товщу дерми до поверхневого (граничного) шару, а далі через покриття назовні. Висока паропроникність покриття, що є необхідною умовою його якісного формування, лише сприяє постійному зволоженню шкіри та полімерної плівки.

Отже, формування покриття та експлуатація готової шкіри відбувається у присутності більшої чи меншої кількості вологи, певним чином зв'язаної з напівфабрикатом чи полімерною плівкою.

При надмірному обводненні шкіри, у тому числі й контактуючого шару, вода різко знижує адгезійну міцність покриття з дермою. Цей ефект залежить від тривалості обробки систем водою (рис. 1). Найбільше падіння адгезійної міцності відбувається протягом перших 18...24 год обводнення, після чого швидкість падіння зменшується і показники адгезійної міцності стабілізуються на мінімальних значеннях.

Водостійкість досліджуваних адгезійних з'єднань також сильно залежить від природи полімеру. Поліуретани забезпечують одержання більш водостійких адгезійних з'єднань у порівнянні з поліакрилатами. Із збільшенням молекулярної маси полімеру помітно зменшується не лише водостійкість адгезійного з'єднання, але й адгезійна міцність, що зумовлено, ймовірно, зниженням концентрації функціональних груп в адгезиві. Дані закономірності також можуть бути пов'язані зі

зміною надмолекулярної організації полімеру – укрупненням глобулярних утворень у процесі водопоглинення і відновленням їх первісного стану після висушування (рис. 2, криві ЗПУ-Вл, МАК-Вл).

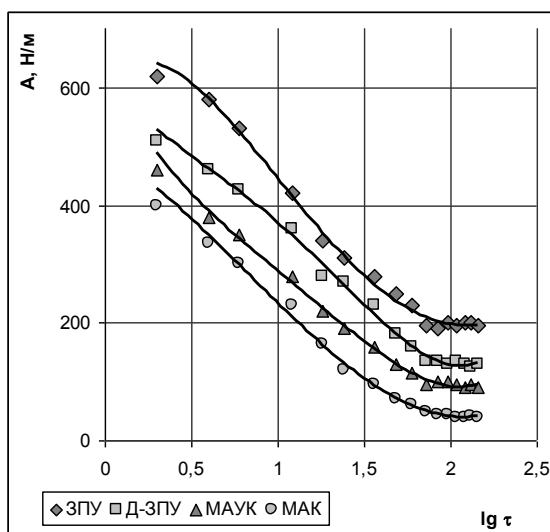


Рис. 1. Залежність адгезії покриття від тривалості намокання у воді

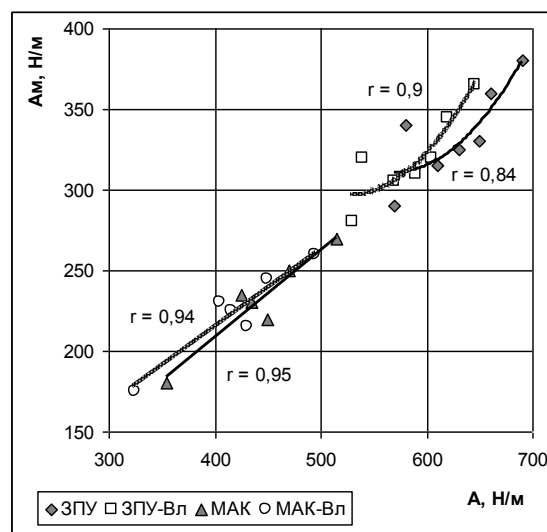


Рис. 2. Відновлення адгезійної міцності покриття після висушування

Найбільшу міцність адгезійного з'єднання при формуванні покриття забезпечують розчини структурно зафарбованих поліуретанів ЗПУ та їх дисперсії Д-ЗПУ (рис. 1), очевидно, за рахунок утворення міцних валентних зв'язків між активними групами структурно зафарбованих поліуретанів та структурних елементів дерми. Вищі показники адгезійної міцності у розчинів ЗПУ забезпечуються додатковою взаємодією вільних надлишкових ізоціанатних груп поліуретанового лаку з вільними гідроксильними та аміногрупами білка шкіри з утворенням міцних амідних та сечовинних зв'язків.

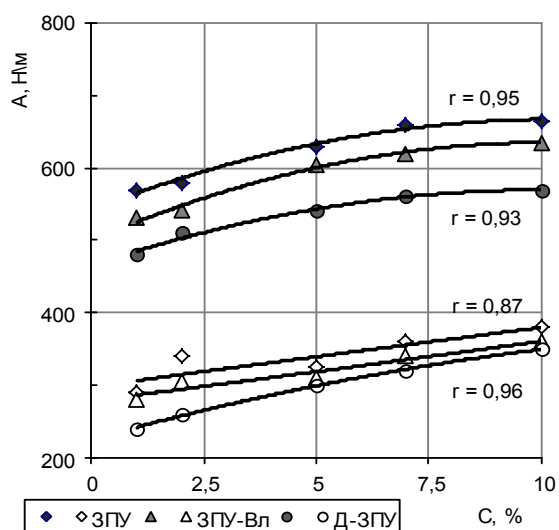


Рис. 3. Вплив частки барвникової складової в ЗПУ на адгезію покриття до шкіри

Істотну роль у підвищенні адгезійної міцності покриття до шкіри відіграє барвникова складова структурно зафарбованих поліуретанів, зростання частки якої в полімері від 1 до 10 % дозволяє

збільшити адгезію до мокрої шкіри на 28...46 % а загальну адгезію, тобто до сухої шкіри, на 18...20 % (рис. 3). Очевидно, що хімічна складова адгезійної взаємодії планомірно зростає внаслідок зростання числа реакційно-здатних функціональних груп у полімерному покритті, особливо при використанні розчинів структурно зафарбованих поліуретанів (рис. 3, криві ЗПУ). Дисперсії Д-ЗПУ забезпечують дещо нижчі показники адгезії внаслідок остаточного блокування водою надлишкових ізоціанатних груп.

Надмірне обводнення адгезійних з'єднань (протягом 48 год) та наступне висушування істотно не впливає на показник адгезії, особливо, до мокрої шкіри (рис. 3, криві ЗПУ-Вл).

Таким чином, наявність міжфазної сітки валентних зв'язків у більшості випадків суттєво зменшує можливість зниження міцності адгезійних з'єднань під дією водяного середовища.

Малу водостійкість адгезійних з'єднань можна пояснити, насамперед, адсорбційним заміщенням макромолекул полімеру молекулами води на поверхні шкіри. Оборотно явища в адгезійній міцності будуть обумовлені зміною товщини шару води на границі розділу полімер–шкіра. Слід зазначити, що властивості тонких шарів води на поверхні шкіри відрізняються від такої води в об'ємі.

Відомо [13, 14], що тонкі шари полярних рідин, у тому числі й води, на гідрофільних поверхнях мають аномально високу зрушувальну пружність. Зменшення адгезії покриття до шкіри у воді або у вологій атмосфері пояснюється, з цієї точки зору, збільшенням товщини шару води на границі розділу полімер–субстрат. Коли властивості води в шарі наближаються до нормальних властивостей води, міцність адгезійного з'єднання знижується практично до нуля (рис. 1). Зменшення товщини шару на границі розділу при висушуванні адгезійного з'єднання призводить до збільшення міцності останнього, тобто до відновлення адгезії (рис. 2).

Окрім цього, у вологому середовищі проходить специфічна адсорбційна взаємодія води з адгезивом на границі з субстратом, у результаті чого відбувається адсорбційне заміщення зв'язків адгезив–субстрат зв'язками вода–субстрат. Адсорбція насамперед протікає у поверхневих капілярах структури напівфабрикату. Швидкість проникнення води уздовж поверхні розділу полімер–субстрат може значно перевищувати швидкість дифузії води в чистому полімері [13].

Проникнення води по границі « полімерне покриття–шкіряний субстрат » і через товщу дерми протікає значно швидше, ніж через покриття. Це зумовлено, очевидно, вибірковою сорбцією води колагеном, капілярністю надмолекулярної структури полімеру в поверхні субстрату, а також значною пористістю субстрату (дерми). Саме тому волога досить швидко проникає через товщу напівфабрикату.

Таким чином, падіння міцності адгезійних з'єднань при їхній експлуатації у вологих умовах пояснюється головним чином дифузією води на границі полімер–субстрат. Це викликано, очевидно, як адсорбційним, так і дифузійним механізмами впливу води. Зазначені фактори діють одночасно і результируючий ефект є не просто сумою окремих складових, а підсумком їхньої взаємодії. Відповідно, мінімізація міжфазного натягу « полімер–субстрат » є необхідною умовою одержання міцних і стійких у вологих умовах адгезійних з'єднань.

Міцнісні характеристики полімерних матеріалів, що деформуються у вологих умовах, залежать від зміни вільної поверхневої енергії системи у вершині капіляра за рахунок процесів, що протікають послідовно – адсорбції й дифузії води [14]. Вода, проникаючи у капіляри шкіри, може сприяти руйнуванню міжмолекулярних зв'язків полімеру з її структурними елементами, і утворенню слабших зв'язків « шкіра–рідина–полімер », полегшуючи конформаційні переміщення полімерних ланцюжків.

Отже, у загальному випадку адгезійна міцність полімерних матеріалів до шкіри у воді закономірно знижується за рахунок адсорбції цієї води й утворення слабших зв'язків у товщі контактуючого шару. Формування адгезійного з'єднання з міцними хімічними гідротермостійкими зв'язками дозволить забезпечити високу адгезію покриття до шкіри.

Існує взаємозв'язок показників адгезії до сухої та мокрої шкіри, що полягає у посиленні адгезійної взаємодії у вологому стані за умови загального її зростання (рис. 4). Ця закономірність пояснюється появою додаткових центрів хімічної та фізико-хімічної взаємодії в білковому субстраті, що обумовлює зростання адгезії до мокрої шкіри за умови збільшення площі контактуючої поверхні напівфабрикату, що водночас посилює механічну та водневу складові адгезійної взаємодії і підвищує показник адгезії в цілому.

Так, для розчинів та дисперсій структурно зафарбованих поліуретанів характерне більш інтенсивне зростання хімічної складової у порівнянні з поліакрилатами за рахунок наявності у їх структурі більшої кількості реакційноздатних функціональних груп.

Взаємозв'язок показників хімічної та загальної адгезії, тобто адгезії до мокрої та сухої шкіри, зберігається також після динамічних впливів на досліджувані покриття (рис. 5, МАК-Д, МАК-ШД). Багатоосьові розтягування оздобленої шкіри призводять до порушення механічних і частково фізико-хімічних зв'язків покривної плівки з поверхнею напівфабрикату. Величина залишкової адгезії характеризує, головним чином, хімічну складову адгезії та, незначною мірою, сили механічного заклинювання. Особливо це характерно для шкір зі шліфованою лицьовою поверхнею (МАК-Ш і МАК-ШД), для яких частка механічної складової в загальній величині адгезії значно більша, ніж у лицьових шкірах.

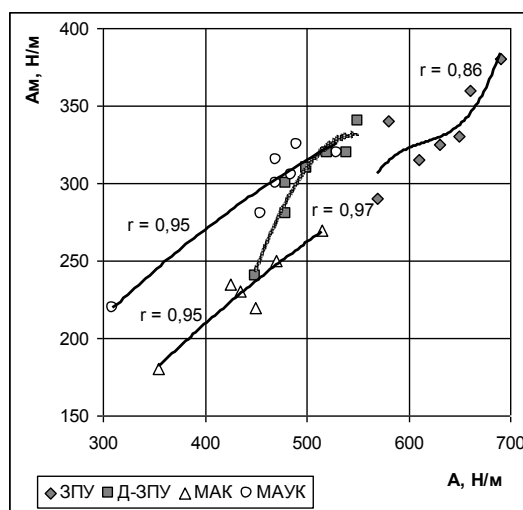


Рис. 4. Взаємозв'язок адгезії покриття до сухої та мокрої шкіри

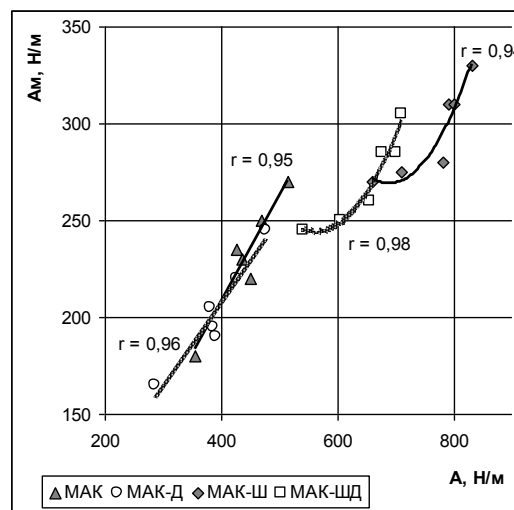


Рис. 5. Взаємозв'язок адгезії після динамічних впливів на покриття

Так, покриття, сформовані на лицьовій поверхні напівфабрикату з використанням модифікованих акрилових композицій (МАК) характеризується незначним (8...9 %) зменшенням адгезії внаслідок механічних впливів (крива МАК-Д) (рис. 5). Ті ж самі покриття, сформовані на шліфованих шкірах (МАК-Ш), втрачають внаслідок механічних впливів значно більшу (до 20 %) частку адгезійної міцності, причому головним чином за рахунок механічної складової, тобто сил механічного заклинювання, а також водневої складової. Однак, абсолютні значення показника адгезії до сухої та

мокрої шкіри у шліфованого напівфабрикату залишаються вищими, ніж показники адгезії того ж покриття до лицьових шкір.

Отже, ефективність адгезійної взаємодії полімерного покриття з білковим субстратом визначається насамперед її хімічною складовою, тобто здатністю лицьової поверхні шкіри та покриття утворювати додаткові міцні гідротермостійкі зв'язки різноманітного типу. Досліджені структурно зафарбовані поліуретани та модифіковані полімерні композиції, що характеризуються адгезійними властивостями, здатні утворювати в товщі контактуючого шару значну кількість таких зв'язків, що призводить до значного підвищення адгезії покриття до сухої та мокрої шкіри, і, безумовно, сприятиме підвищенню якості готових шкір.

#### **Висновки**

1. Ефективність адгезійної взаємодії полімерного покриття зі шкірою обумовлена насамперед її хімічною складовою, тобто здатністю поверхонь шкіри та покриття утворювати додаткові міцні гідротермостійкі зв'язки різноманітного типу. Адгезійні полімерні композиції на основі модифікованих полімерних матеріалів та структурно зафарбованих поліуретанів здатні утворювати в товщі контактуючого шару значну кількість таких зв'язків, що призводить до істотного підвищення адгезії покриття до шкіри.

2. Виникнення додаткових зв'язків між адгезійними полімерними композиціями та структурними елементами дерми позитивно впливає на фізико-механічні й експлуатаційні показники покриття, зокрема на його адгезію до шкіри та стійкість до механічних впливів, зносостійкість і довговічність, а також на загальну якість готових шкір.

Список використаної літератури:

1. Касьян Е. С. Адгезійно-когезійні взаємодії в системі шкіра–покриття // Вісник Хмельницького національного університету. – 2009. – № 2. – С. 136–142.
2. Касьян Е. С. Інтегральний ефект адгезійної взаємодії полімерного адгезиву та білкового субстрату при формуванні покриття на шкірі // Вісник Хмельницького національного університету. – 2009. – № 4. – С. 189–195.
3. Касьян Е.С., Сміла А.В. Лакування шкір забарвленими поліуретанами // Вісник Хмельницького національного університету. – 2007. – № 1. – Т.2. Технічні науки. – С. 98–104.
4. Касьян Е.С., Сміла А.В. Анілінове оздоблення шкір дисперсіями забарвлених поліуретанів // Вісник КНУТД. – 2007. – №1. – С.57-64.
5. Касьян Е. С., Ковтуненко О. В. Дослідження властивостей модифікованих полімерних плівкоутворювачів для оздоблення шкір // Вісник КНУТД. – 2007. – № 4. Спец. випуск. – С. 139–144.
6. Касьян Е. С. Вплив модифікації акрилоуретанів на властивості покриття на шкірі // Вісник КНУТД. – 2007. – № 6. – С. 71–79.
7. Bishof C., Possart W. Adhäsion. Theoretische und experimentelle Grundlagen. – Berlin.: Akademie-Verlag, 1983. – 277 s.
8. Басин В. Е. Адгезионная прочность. – М.: Химия, 1981. – 208 с.

9. Anderson G. P., Bennett S. J., DeVries K. L.. Analysis and Testing of Adhesive Bonds/ – N.Y. etc., Academic Press, 1977. – 328 p.
10. Фрейдин А. С. Прочность и долговечность клеевых соединений. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
11. Данилкович А.Г., Касьян Е.С. Особливості обводнення колагену готової шкіри // Зб. наукових праць III Міжнародної науково-практичної конференції "Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра" (Київ, 27–28 квітня 2010 р.). – К. : КНУТД, 2010. – С. 87–91.
12. Малерс Л. Я., Калнинь М. М. Модификация полимерных материалов. – Рига: РПИ, 1978. – 233 с.
13. Базарон У. Б., Дерягин Б. В., Булдалаев А. В. Исследования в области поверхностных сил. – М.: Изд-во АН СССР, 1967. – 122 с.
14. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров под воздействием жидких сред. – К.: Наукова думка, 1975. – 256 с.

Стаття надійшла до редакції 16.05.2012

#### **Оценка эффективности адгезионного взаимодействия в системе «полимерное покрытие-кожа»**

Касьян Э.Е.

*Киевский национальный университет технологий и дизайна*

В статье приведены результаты оценивания эффективности адгезионного взаимодействия при формировании покрытия на коже полимерными материалами с повышенными адгезионными свойствами. Прочность адгезионных соединений оценивалась с использованием сольватного метода и динамических воздействий на покрытие перед определением адгезии. Показана роль химической составляющей адгезионного взаимодействия в обеспечении высоких показателей адгезии покрытия к коже.

**Ключевые слова:** адгезионная взаимодействие, полимерное покрытие – кожа, сольватный метод.

#### **Estimation of efficiency of adhesion bond in system «polymeric covering – leather»**

Kasyan E.E.

*Kyiv National University of Technology and Design*

Results of sizing up of efficiency of adhesion bond at covering formation on a leather by the adhesive polymeric materials are presented. Hardness of the adhesive joints was sized up with using of a solvate method and dynamic affectings on a covering before adhesion definition. The role of a chemical component of adhesion bond in maintenance of high indexes of adhesion of a covering to a leather is defined.

**Keywords:** adhesive interaction, coated-leather, solvation method.