

Akrilni sintani - nova generacija usnjarskih mastilnih sredstev

Acrylic Syntans - New Generation of Leather Fatliquoring Agents

V. Črnilogar, IUUV Vrhnika
I. Anžur, Kemijski inštitut Ljubljana
S. Orešnik, A. Gantar, IUUV, Vrhnika

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Akrilni sintani z mastilnimi učinki so nova generacija polimernih mastilnih sredstev, ki pomembno prispevajo k razvoju usnjarskih tehnologij. Po sestavi so hibridni polimeri, ki v eni sami stopnji mokre dodelave usnja združujejo učinke postrojenja, maščenja in hidrofobiranja. Različne sestave akrilnih sintanov za maščenje in praktično neomejene možnosti kombiniranja s klasičnimi dodelavnimi sredstvi omogočajo izdelovanje raznovrstnih tipov usnja. S štirimi izbranimi komercialnimi polimernimi mastilnimi sredstvi smo opredelili osnovne lastnosti in sestavo ter z njimi dodelali svinjski obutveni velur. S standardnimi metodami smo določili nekatere lastnosti dodelanega usnja in preučevali učinkovitost uporabljenih polimernih mastilnih sredstev, primerjalno na učinke enega od klasičnih mastilnih sredstev, ter analizirali odpadne mastilne kopeli. Študirali smo odvisnost učinkovitosti posameznega mastilnega sredstva od njegove kemijske sestave.

Ključne besede: usnjarstvo, polimerna mastilna sredstva, maščenje, lastnosti usnja

Lubricating Acrylic Syntans (LAS) are a new generation of polymer fatliquoring agents that seems to be a breakthrough in leather technology. They are defined as a new class of hybrid polymer which are able to retan and lubricate leather in one single step of wet-finishing operation. Different chemical composition and nearly unlimited possibilities of combining them with traditional finishing agents enable the production of a wide range of leather types. Four commercially available samples of LAS were characterised and applied as a fatliquoring agent in wet-finishing of pig skin suede for shoes. Some important properties of finished leather were determined by standard methods and the influence of LAS on leather quality were studied and compared to the effects of one of the traditional fatliquoring agents, which is often used in leather production. The fatliquoring rest floats were analysed as well. The correlations between chemical composition of the individual LAS and its effects on leather properties were studied.

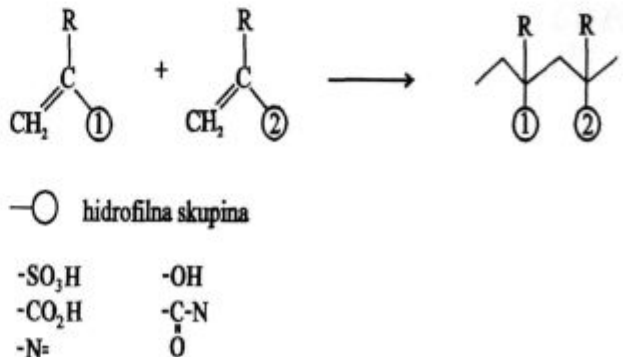
Key words: leather, polymer fatliquoring agents, fatliquoring, leather properties

1 Uvod

Predelavo surovih kož v usnje sestavlja cela vrsta med seboj povezanih mehanskih in kemijskih postopkov, od katerih vsak bolj ali manj vpliva na lastnosti gotovega usnja. Maščenje je eden od pomembnih kemijskih postopkov v usnjarski praksi; mastilna sredstva na usnjenih vlaknih formirajo tanko plast, ki vlakna ločuje in zmanjšuje trenje med njimi, kar izboljšuje organoleptične in druge, za uporabo pomembne lastnosti usnja. Razvili so vrsto mastilnih sredstev, ki so osnovana na modificiranih oljih oz. maščobah¹, ter mastilna sredstva na drugih osnovah^{2,3}. Najnovejši dosežek na tem področju pa so polimerna mastilna sredstva (PMS), ki v eni sami stopnji mokre dodelave zagotovijo usnju celo vrsto pomembnih estetskih in fizikalnih lastnosti, ki jih sicer dosežemo z več operacijami klasične dodelave^{2,4,5,6}. Akrilni sintani z mastilnimi učinki so t.i. hibridni oz. amfifilni polimeri, sintetizirani iz prevladujočega dela najmanj enega hidrofobnega monomera in manjšega dela najmanj enega hidrofilnega monomera, ki sta sposobna kopolimerizacije^{4,5,6}. Najpomembnejši hidrofilni monomer te vrste je akrilna kislina, najpogosteje uporabljeni hidrofobni monomeri pa so dolgoverižni (C₁₆ - C₂₀) alkil(met)ak-

rilati, npr. CEMA (cetil-eikosi metakrilat). Splošna formula akrilnega sintana z mastilnimi učinki in različne hidrofilne funkcionalne skupine so prikazane na **sliki 1**.

Z izbiro monomerov in razmerja med njimi, s stopnjo polimerizacije in z raznimi dodatki spreminjamo karakteristike PMS in njihovo učinkovitost, za katero je zelo pomemben pH pri postopku obdelave usnja^{2,6}. Na ta način je možno kreirati dodelavna sredstva za usnje s specifičnimi lastnostmi, kot je npr. vodoodbojnost in pralnost. Možnosti kombiniranja s klasičnimi dode-



Slika 1: Splošna formula značilnega akrilnega sintana za maščenje
Figure 1: General chemical formula for a typical lubricating acrylic synton (LAS)

¹ Vesna ČRNILOGAR, dipl.inž.kem.tehn.
Industrija usnja Vrhnika - Raziskovalna enota
1360 Vrhnika, Tržaška cesta 31

lavnimi sredstvi pa še dodatno omogočajo razvoj različnih tipov usnja za posebne namene. Značilno za novo generacijo mastilnih sredstev je sposobnost vezanja na mineralno strojeno usnje; mehanizem vezanja je podoben kot pri akrilnih sintanih, pri katerih se karboksilne in karboksilatne skupine vežejo predvsem v kromove komplekse in tvorijo stabilne kelate⁷⁻¹¹. Da so mastilna sredstva primerno učinkovita, morajo prodrati v preplet usnjenih vlaken in se enakomerno porazdeliti; če se na usnjeno snov tudi vežejo, so njihovi učinki trajni. Prodiranje in stopnja vezanja PMS je odvisna od tipa usnja, ki ga dodelujemo, od razmer pri postopku dodelave in od njihove kemijske sestave; pomembna je vrsta in količina hidrofilnih funkcionalnih skupin in hidrofobnih stranskih verig, povprečna molska masa in njena porazdelitev. Masno povprečje molske mase uporabnih amfifilnih polimerov te vrste je med 2000 in 10000, njena porazdelitev je široka^{4,5}.

Raziskovali smo korelacijo med sestavo mastilnih sredstev in kvaliteto usnja. Preučevali smo učinke mašččenja svinjskega obutvenega velurja s štirimi komercialnimi polimernimi mastilnimi sredstvi, primerjalno na eno od klasičnih, ki se uporablja v redni proizvodnji. Mastilnim sredstvom smo določili kemijsko sestavo in osnovne lastnosti. Kvaliteto dodelanega usnja smo ugotavljali z ocenjevanjem organoleptičnih lastnosti (mehkoba, polnost, kvaliteta vlaken, enakomernost obarvanja), z določitvijo svetlobne obstojnosti, vpijanja vode, mehanskih lastnosti, razlike v debelini in barvi. Mašččenje smo kvantitativno opredelili še z določitvijo vsebnosti vezane in nevezane maščobe in z analizo odpadne mastilne kopeli.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Mastilna sredstva^{12,13}:

PMS-1; polimerno mastilno in hidrofobirno sredstvo, 36% aktivne snovi, pH = 5,5, (Rohm and Haas)

PMS-2; polimerno mastilno sredstvo, 35% aktivne snovi, pH = 5,5, (Rohm and Haas)

PMS-3; polimerno mastilno sredstvo, 35% aktivne snovi, pH = 5,5, (Rohm and Haas)

PMS-4; polimerno mastilno in hidrofobirno sredstvo, 36% aktivne snovi, pH = 7,5, (Rohm and Haas)

KMS-1; sulfirano mastilno sredstvo (mešanica sulfoestrov, ogljikovodikov, neionskih emulgatorjev in izobutana), 80% aktivne snovi, pH = 7,5, (Henkel).

Usnje

Svinjske kože, lužene in kromovo strojene v redni proizvodnji, cepljene na debelino 0,8 do 0,9 mm, stružene in brušene za obutveni velur.

2.2 Metode in postopki

2.2.1 Opredelitev mastilnih sredstev

Mastilnim sredstvom smo določili suho snov in žarilni ostanek, preizkusili topnost sušine¹⁴ in določili kislinško število¹⁵. Povprečno molsko maso smo določili z gelsko izključitveno kromatografijo (SEC) (črpalka: Waters 510, kolona: Mixed D, topilo: THF, pretok: 1 ml/min, detektor: RID, Waters 401). Vzorce smo zaradi slabe topnosti v THF predhodno obdelali s koncentrirano HCl. Izločene soli smo sprali z vodo.

Kemijsko sestavo vzorcev smo ugotavljali z infrardečo spektralno analizo (IR) in jedrsko magnetno resonanco (NMR). Z IR (Perkin Elmer FTIR 1725 X) smo analizirali sušine vzorcev, ekstrakte v toplih različnih polarnosti, žarilne ostanke, produkte termične razgradnje v inertni atmosferi in ostanke po pirolizi¹⁶⁻¹⁸.

¹H in ¹³C (deloma tudi v APT tehniki) spektre NMR smo posneli na instrumentu Varian VXR-300 in signale asignirali z uporabo tabel¹⁶ in druge literature¹⁹⁻²².

Priprava vzorcev je bila zaradi slabe topnosti problematična; uporabili smo različna topila in pogoje snemanja prilagodili topnosti vzorcev.

2.2.2 Postopek mašččenja

Vzorčne kože smo vzdolžno prerezali in jih mastili v polindustrijskem usnjarskem sodčku STENI; eno polovico s klasičnim, drugo pa z enim od polimernih mastilnih sredstev²³. V vseh primerih smo izvedli postrojenje z 2% bazičnega krom sulfata.

2.2.3 Opredelitve mašččenega usnja in izčrpanja mastilne kopeli

Usnje

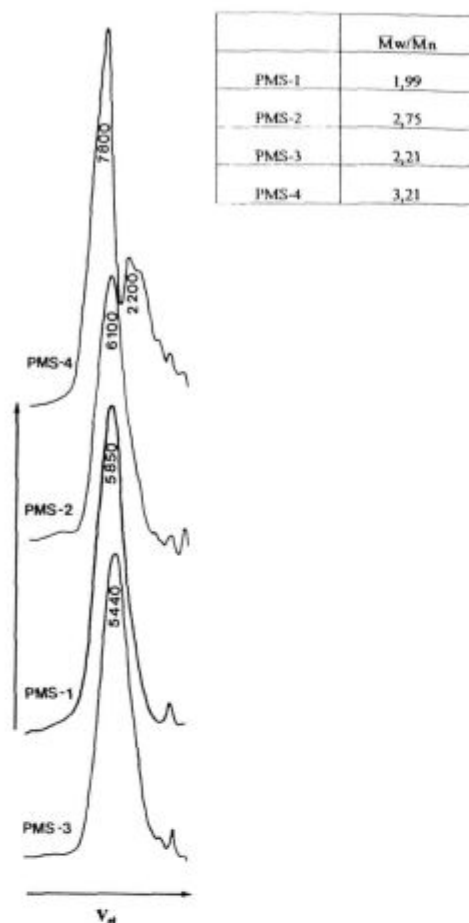
Mašččenemu usnju smo komisijsko ocenili videz, polnost, mehko in izbarvanje, izmerili smo debelino, raztržnost, raztezec, nadaljnje trganje in trganje šivov, razliko v barvi, svetlobno obstojnost in vpijanje vode²³. Nevezane maščobe smo določali po JUS G.014, to je z ekstrakcijo z dietiletom, ki je primerna za klasična mastilna sredstva, pa tudi z drugimi topili, ki smo jih izbrali glede na topnost uporabljenih polimernih mastilnih sredstev. To so: diklormetan (DIN 53306), tetraklor-etilen in 1,1,1-trikloretan. Vezane maščobe smo določili po standardni metodi z razklopom²³.

Analiza mastilne kopeli

Po standardnih metodah²³ smo določili vsebnost maščob, suho snov, žarilni ostanek, kemijsko potrebo po kisiku (KPK) in izčrpanje barve.

3 Rezultati in diskusija

V tabeli 1 so navedeni rezultati za suho snov, topnost, žarilni ostanek, povprečno molsko maso ter kislinško število. Kromatogrami SEC, ki nazorno prikazujejo razlike med vzorci, predvsem v porazdelitvi molskih mas, so podani na sliki 2. Topnost smo določali v tetra-



Slika 2: SEC kromatogrami obdelanih vzorcev PMS-1, 2, 3 in 4
Figure 2: SEC chromatograms of treated samples PMS-1, 2, 3 and 4

hidrofuranu, metiletilketonu, kloroformu, diklormetanu, tetrakloretilenu, klorbenzenu in vodi; pri rezultatih navajamo le tista topila, kjer se je vzorec raztopil v celoti. Kislinsko število, ki je merilo za vsebnost karboksilnih skupin, smo določali originalnemu vzorcu; po obdelavi vzorcev s HCl pa se je kislinsko število povečalo za delež, ki ustreza v originalnem vzorcu prisotnim karboksilatnim skupinam.

Rezultati kažejo, da se suhe snovi in meritve SEC ujemajo z navedbami v literaturi^{4,5,12,13}. Iz krivulj SEC (slika 2) je razvidno tudi, da ima vzorec PMS-4 najširšo

porazdelitev molskih mas, kar je pomemben faktor za prodiranje v usnjeno snov.

Primerjava kislinkega števila originalnih vzorcev in tistih po prevedbi karboksilatnih skupin v karboksilne, spremembo smo kvalitativno in kvantitativno ovrednotili tudi z IR analizo, pokaže, da je v vzorcu PMS-1 največji delež karboksilnih in le malo karboksilatnih skupin, za vzorec PMS-4 pa velja ravno obratno. Najnižji delež obeh funkcionalnih skupin pa je v vzorcu PMS-3.

Analiza IR

Prvo oceno sestave posameznih polimernih mastilnih sredstev na osnovi analize IR sušnin in žarilnih ostankov smo že navedli¹⁴, podatke o sestavi pa smo dopolnili še z rezultati analize IR ekstraktov z različnimi topili, pirolizatom in ostankov po pirolizi ter vzorcev po nakisanju s HCl¹⁶⁻¹⁸.

PMS-1: kopolimer akrilne kisline in 2-etilheksilakrilata; 2-5% kisline je v nevtralizirani obliki (slika 3).

PMS-2: kopolimer akrilne kisline in butilakrilata; 10-20% kisline je v nevtralizirani obliki.

PMS-3: kopolimer akrilne kisline in 2-etilheksilakrilata; delež kisline je manjši kot pri PMS-1 in 2; do 30% pa je v nevtralizirani obliki.

PMS-4: kopolimer akrilne kisline in akrilnega estra z dolgo verigo; kislina je praktično v celoti nevtralizirana (slika 3). Eterni ekstrakt kaže prisotnost glikola, spekter IR ostanka po pirolizi pa spekter soli akrilne kisline (slika 4).

Analiza NMR

Zaradi slabe topnosti in kompleksne sestave preiskovanih polimernih mastilnih sredstev smo spektre ¹H in ¹³C NMR posneli v različnih topilih. Pri asignaciji spektrov^{16,19-22} smo si pomagali tudi s patentno literaturo^{4,5} in na tej osnovi sklepali na sestavo amfifilnega polimera, ki je glavna komponenta preiskovanih polimernih mastilnih sredstev (PMS).

- PMS-1 je kopolimer 2-etilheksilakrilata, CEMA, katerega estrski ostanek vključuje 16 - 20 atomov C, in akrilne kisline. V spektru ¹H NMR smo ocenili delež akrilne kisline na 30%, 2-etilheksilakrilata pa na 60%¹⁴.

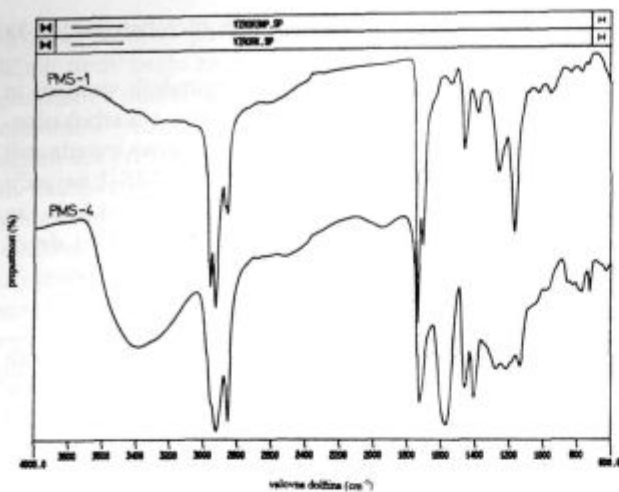
- PMS-2 je v osnovi kopolimer butilakrilata in akrilne kisline. Signali spektra ¹³C NMR pri 73,0, 70,7 in 61,5 ppm kažejo tudi na prisotnost manjše količine

Tabela 1: Topnost, suha snov, žarilni ostanek, molska masa in kislinsko število PMS

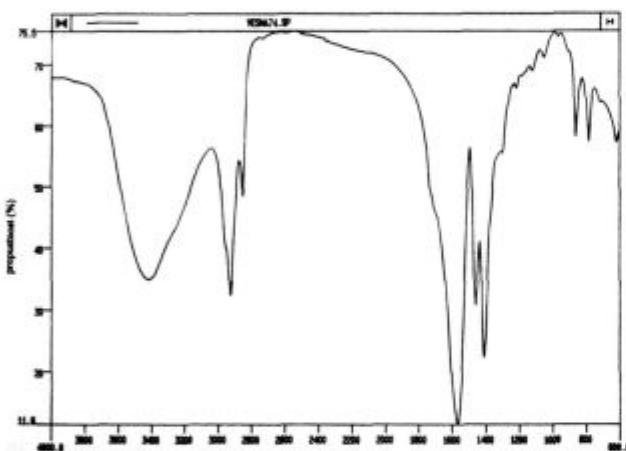
Table 1: Solubility, dry matter, ash, molecular weight and acid value of LAS

vzorec	topnost	suha snov (%)	žarilni ostanek (%)	Mp* (g/mol)	Mw* (g/mol)	Mn* (g/mol)	Mw/Mn*	kislinsko število originalnega vzorca (mg KOH/g vzorca)	kislinsko število po obdelavi s HCl (mg KOH/g vzorca)
PMS-1	klorbenzen	35,70	2,73	5851	6934	3927	1,76	0,195	0,199
PMS-2	kloroform klorbenzen	34,90	1,39	6098	8497	3461	2,45	0,133	0,193
PMS-3	klorbenzen	35,75	1,32	5443	6087	3121	1,95	0,055	0,090
PMS-4	tetrakloretilen	29,28	5,43	7815	11314	8443	1,34	0,004	0,174

* podatki za glavno komponento



Slika 3: Spektra IR sušin vzorcev PMS-1 in PMS-4
Figure 3: IR spectra of dry residue PMS-1 and PMS-4



Slika 4: Spektar IR ostanka po pirolizi vzorca PMS-4
Figure 4: IR spectra of PMS-4 residue after pyrolysis

polietilenglikola, šibki signali v območju kemijskih premikov, značilnih za aromate, pa nakazujejo ali ostanek iniciatorja (npr. benzoilperoksid) ali pa akrilat aromatskega tipa (npr. nonilfenoksiakrilat). Prevladujoča komponenta je butilakrilat, sledi akrilna kislina, manjši del pa je polietilenglikola in aromatske spojine.

- PMS-3 je v osnovi kopolimer 2-etilheksilakrilata in akrilne kisline; delež kisline je manjši kot pri ostalih. Kot pri PMS-2 so nakazani tudi šibki signali polietilenglikola in aromatske spojine, npr. nonilfenoksiakrilata. Prevladujoča komponenta je akrilni ester.
- PMS-4 je kopolimer CEMA in akrilne kisline. V spektrih ^{13}C NMR (perkloroetilen) pomeni najintenzivnejši signal pri 29,9 ppm dolgo nasičeno verigo estrskega ostanka akrilata; CEMA je prevladujoča komponenta. Sestava PMS-4 je zelo kompleksna; zaradi težke priprave vzorca za analizo NMR

in prekrivanja signalov, nam ni uspelo identificirati drugih komponent.

3.2 Opredelitev lastnosti maščene usnja

Lastnosti usnja, maščene s štirimi polimernimi mastilnimi sredstvi in enim klasičnim, so navedene v tabelah²⁴; povzemamo le najpomembnejše primerjave učinkov posameznih polimernih mastilnih sredstev.

- organoleptična ocena usnja, maščene s PMS, primerjalno na KMS-1

Mehkoba usnja, maščene s PMS-4, je primerljiva, slabša je pri PMS-2 in 3, usnje, maščeno s PMS-1, pa je trdo in polno.

Enakomernost obarvanja je primerljiva pri PMS-2, 3 in 4, usnje, maščeno s PMS-1, je bistveno temnejše in po prerezu povsem neprebarvano.

Usnje, maščeno s polimernimi mastilnimi sredstvi, ima krajša vlakna, poudarjeno poravost in suh otip.

- debelina usnja pred maščenjem in po valjkanju

PMS-1 deluje izrazito polnilno, debelina se poveča tudi za 40%. Tudi druga polimerna mastilna sredstva delujejo v primerjavi s KMS-1 polnilno, kar so poleg izmerjenih razlik v debelini pokazale tudi mikrofografije SEM prerezov usnja.

- mehanske lastnosti

Razlike pri vseh izmerjenih mehanskih lastnostih se pokažejo predvsem v odvisnosti od predela povzročene kože, manj pa od tipa uporabljenega mastilnega sredstva.

- razlika v barvi

Usnje, maščeno s polimernimi mastilnimi sredstvi, je praviloma v repnem delu temnejše. V vratnem in trebušnem delu je največje odstopanje v barvi pri usnju, maščeno s PMS-1; usnje je temnejše, spremenjen je barvni ton. Najmanjše je odstopanje pri usnju, maščeno s PMS-4.

- svetlobna obstojnost

Svetlobna obstojnost usnja, maščene s KMS-1 oz. PMS-1, 2, 3 in 4, je v vseh primerih dobra.

- prepustnost in vpijanje vode

Vsa uporabljena polimerna mastilna sredstva otežujejo prestop in zmanjšujejo količino navzete vode. Hidrofobni učinek je največji pri uporabi PMS-4.

- vezane, nevezane in celokupne maščobe

Delež maščob je v vratnem delu večji kot v repnem, ne glede na tip uporabljenega mastilnega sredstva. Deli usnja z gostejšim prepletom kolagenskih vlaken namreč navzemajo manj maščob.

Največ maščob v celoti je sprejelo usnje, maščeno s KMS-1 in PMS-4, usnje, maščeno s PMS-2, pa polovico manj. Delež vezane maščobe je največji pri maščenju s PMS-4 (83%), pri PMS-1, 2 in 3 pa manj kot 20%. Pri uporabi KMS-1 je vezanih maščob preko 30%.

Za določanje nevezanih maščob smo uporabili različna topila; ugotovili smo, da je, ne glede na kemijsko

sestavo uporabljenega mastilnega sredstva, delež nevvezanih maščob, ekstrahiranih z različnimi topili, enak.

3.3 Ocena učinkovitosti polimernih mastilnih sredstev

PMS-1

Učinkuje izrazito kot polnilno sredstvo, manj kot mastilno, delno pa usnje tudi hidrofobira; veže se v manjši meri.

PMS-2 in 3

Mastilni in polnilni učinki niso zelo izraziti, delno hidrofobirata; delež vezave je manjši kot 20%.

PMS-4

Mastilni in polnilni učinki so primerni, deluje izrazito hidrofobirno; stopnja vezave je visoka.

3.4 Analiza odpadne mastilne kopeli

Izčrpanje kopeli je dobro; največ maščob ostane pri uporabi KMS-1 in pri PMS-3.

KPK je pri uporabi PMS-1, 2 in 3 nižja kot pri KMS-1; to je pod 6000 mg O₂/l.

Pri PMS-4, ki je sicer zelo učinkovito mastilno sredstvo in se v celoti izčrpa iz kopeli ter se skoraj v celoti tudi veže v usnjeno snov, pa je KPK odpadne mastilne kopeli zelo visok (16000 mgO₂/l), kar pripisujemo kemijski sestavi mastilnega sredstva (prisotnost glikolov).

Izčrpanje barvila je dobro.

4 Ugotovitve

Svinjski obutveni velur smo mastili s štirimi polimernimi mastilnimi sredstvi različne sestave; po enakem postopku smo mastili enako surovino. Na osnovi ugotovljenih razlik v sestavi PMS in opredeljene kvalitete dodelanega velurja, primerjalno na velur, maščen s klasičnimi mastilnim sredstvom, smo ugotovili razlike posameznih komponent PMS na stopnjo vezanja in na nekatere lastnosti dodelanega usnja.

PMS-1 je terpolimer 2-etilheksilakrilata, cetil-eikosil metakrilata in akrilne kisline, ki tvori trdo in krhko tanko plast. Prevladujoča komponenta je 2-etilheksilakrilat, ki ima razmeroma kratko in razvejeno verigo, delež CEMA je majhen, akrilne kisline je približno 30%, le manjši del je nevtraliziran; porazdelitev molskih mas je ozka.

Maščeno usnje je trdo, čvrsto, odebeljeno, temneje obarvano na površini, vendar po prerezu neprebarvano. Delež vezanih maščob je okoli 20%, prestop vode je zmanjšan. Mastilni učinki so neizraziti zaradi relativno kratke verige akrilata, ki v sestavi PMS-1 prevladuje. Prodiranje v preplet usnjenih vlaken je oteženo, ker porazdelitev molskih mas ni široka, zato je PMS-1 vezan pretežno na površino in preprečuje prodiranje barvila ter podaljša čas prehoda vode, odlaganje med usnjena vlakna pa povečuje debelino.

PMS-2 je v osnovi kopolimer butilakrilata in akrilne kisline, 30% karboksilnih skupin je nevtraliziranih; prisotne so tudi manjše količine polietilenglikola in neke

aromske spojine. Povprečna molska masa je relativno visoka.

Maščeno usnje ni dovolj mehko, nekoliko je odebeljeno, temnejše in manj prepustno za vodo, navzeti maščob je manj, vezanih pa le okoli 15%. Mastilni in hidrofobirni učinki so slabi zaradi kratke verige akrilnega estera, prodiranje je oteženo zaradi relativno visoke molske mase, zato se veže bolj na površini.

PMS-3 je terpolimer 2-etilheksilakrilata, nonilfenoksi akrilata in akrilne kisline, katere delež je majhen in je približno 60% nevtralizirana; prisoten je tudi polietilenglikol. Povprečna molska masa je relativno nizka, porazdelitev je ozka.

Mastilni in hidrofobirni učinki niso izraziti, vendar so boljši kot pri PMS-1 in 2, kar pripisujemo visokemu deležu 2-etilheksilakrilata, prisotnosti nonilfenoksiakrilata in polietilenglikola. Usnje je navzelo velik del maščob, kar kaže, da je bilo prodiranje mastilnega sredstva boljše, verjetno zaradi relativno nizke molske mase. Zaradi nizke koncentracije funkcionalnih skupin je vezanih maščob malo.

PMS-4 je kopolimer CEMA in akrilne kisline, ki je praktično v celoti nevtralizirana; dodan je glikol, ki po našem mnenju deluje kot penetrator in mastilno sredstvo. Izmerjena povprečna molske mase so relativno visoka, porazdelitev je široka.

Maščeno usnje je mehko, polno, enakomerno obarvano in v veliki meri neprepustno za vodo. Iz kopeli je navzelo pretežen del maščob, ki se praktično v celoti vežejo na usnjeno snov. PMS-4 ima dobre mastilne in hidrofobirne učinke; zaradi primerno široke porazdelitve molskih mas in delovanja sredstva za penetracijo uspešno prodira v usnje, zaradi visoke koncentracije funkcionalnih skupin se v veliki meri veže, zaradi prevladujočega deleža CEMA, ki ima dolgo hidrofobno verigo pa deluje izrazito vodoodbojno. Pomanjkljivost tega sredstva je obremenjevanje odplak (visoka KPK) zaradi preostalega glikola.

5 Sklep

Za uporabne mastilne in hidrofobirne učinke polimernih mastilnih sredstev je pomemben visok delež (met)akrilnega estera z dolgo hidrofobno stransko verigo in dovolj visok delež hidrofilnih funkcionalnih skupin, ki omogočijo vezavo polimernega mastilnega sredstva na usnjeno snov. Enako pomembna pa je tudi sposobnost prodiranja v usnje. Če si predstavljamo gostoto prepleta strojenih kolagenskih vlaken, je razumljivo, da lažje in hitreje prodirajo manjše molekule, molekule z višjo molsko maso pa se vežejo bolj na površini. Ker je mineralno strojeno usnje kationsko, so COOH in COO⁻ primerne funkcionalne skupine. Amfifilni kopolimer s prevladujočim deležem CEMA in približno 30% akrilne kisline z \bar{M}_n pod 8000 in porazdelitvijo \bar{M}_w/\bar{M}_n nad 3 je učinkovit, vendar ni univerzalen. Za razliko od klasičnih mastilnih sredstev daje izrazito vodoodbojno usnje, ki

tudi po čiščenju s kemijskimi sredstvi ohrani svoje lastnosti.

Zahvala

Raziskava je del projekta Polimeri in polimerne mreže v usnjarskih tehnologijah, ki ga je financiralo Ministrstvo za znanost in tehnologijo. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

6 Literatura

¹ Francke H., Neumeier G., *JSLTC*, 78, 1994, 129
² Ward G., *Leather*, August 1995, 30
³ Kung C. E., Dudley R. L., Kronick P. L., *JALCA*, 88, 1993, 12
⁴ European Patent Application, EP 0 372 746 A2, 21.11.1989
⁵ European Patent Application, EP 0 498 634 A2, 5.2.1992
⁶ El A'mma A., Hodder J., Lesko P., *JALCA*, 88, 1993, 330
⁷ Ward G. J., *Leather*, 191, October 1989, 39
⁸ Sheng L., Deqing W., Zonghni Z., Shenjing Z., Xinning Z., *JALCA*, 84, 1989, 79
⁹ Knaflič F., *XIX. Congress IULTCS*, Melbourne, 1987 (referat)
¹⁰ El A'mma A., Hodder J., Lesko P., *JALCA*, 86, 1991, 1

¹¹ Magerkurth B., *Das Leder*, 38, 1987, 183
¹² Technical Data and Preliminary Application Notes, Rohm and Haas Company, 1992
¹³ Henkel Ledertechnik, Fettungsmittel, 1993
¹⁴ Makovec-Črnilogar V., Anžur I., Orešnik S., Gantar A., *Kovine zlitine tehnologije*, 30, 1996, 1-2, 163
¹⁵ Kline G. M., *Analytical Chemistry of Polymers, Part I*, Interscience Publishers, 1963
¹⁶ Pretsch C., Siebl S., *Tables of spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1989
¹⁷ Hummel O., Scholl F., *Atlas der Polymer und Kunststoffe Analyse*, Band 1, Verlag Chemie, 1984
¹⁸ Hummel O., Scholl F., *Atlas der Polymer und Kunststoffe Analyse*, Band 2, Verlag Chemie, 1984
¹⁹ Malavašič T., Vizovišek I., Žigon M., *Kinetika kopolimerizacije vinilnih monomerov*, KIBK, Ljubljana, 1980
²⁰ Pham Q. T., Petiaud R., Waton H., *Proton and carbon NMR Spectra of Polymers*, Vol. 2, John Wiley and Sons, Chichester, 1983
²¹ Pham Q. T., Petiaud R., *Spectres RMN Des Polymers ¹H - ¹³C*, Vol. I, SCM, Chichester, 1983
²² Adam G., *Magistrsko delo*, Cepljenje granulata gume iz polibutadienskega kavčuka, Ljubljana, 1988
²³ Makovec-Črnilogar V., Anžur I., Orešnik S., Gantar A., *Kovine zlitine tehnologije*, 30, 1996, 1-2, 95
²⁴ Črnilogar V., *Magistrsko delo v pripravi*