

ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ СИНТЕТИЧНИХ ШКІР НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНУ

Дослідження експлуатаційних властивостей екологічно чистих синтетичних шкір, виготовлених на водному розчині поліуретану та на розчині поліуретану з покращеними властивостями. Можливість виробництва таких синтетичних шкір дозволить розширити сучасний асортимент.

Ключові слова: синтетична шкіра, поліефірні волокна, поліефіруретан, водний розчин поліуретану.

Шегинский О.В., Дзюбинский А.В., Симчук С.Е. Оценка свойств синтетических кож на основе полиуретана. Исследование функциональных свойств экологически чистых синтетических кож, изготовленных на водном растворе полиуретана и на растворе полиуретана с улучшенными свойствами. Возможность производства таких синтетических кож позволит расширить современный ассортимент.

Ключевые слова: синтетическая кожа, полиэфирные волокна, полиефируретан, водный раствор полиуретана.

Sheginskiy O.V., Dzyubinskiy A.V., Simchuk S.E. Estimation of properties of synthetic leather on the basis of poliuretan. Research of operational properties of new environmentally clean synthetic skins, made on water solution of poliuretanu and on solution of poliuretan with improving properties. A manufacturability such synthetic skins will allow to extend a modern assortment.

Keywords: synthetic skin, poliefirni fibres, poliefiruretan, water solution of poliuretan.

Постановка проблеми у загальному вигляді і її зв'язок з важливими науковими та практичними завданнями. Синтетичні шкіри добре імітують натуральну шкіру, достатньо м'які, еластичні, мають хороші властивості. До основних недоліків синтетичних шкір слід віднести відсутність належних гігієнічних властивостей, недостатню формостійкість, низьку морозостійкість. Дефіцит натуральних шкір, що постійно росте, приводить до необхідності прискорення розроблення і виробництва нового виду синтетичних матеріалів з поліпшеними властивостями.

Аналіз останніх досліджень, у яких започатковано вирішення проблеми. Вивченню функціональних властивостей взуттєвих та одягових матеріалів присвячені праці багатьох вчених. Предметами їх досліджень були як натуральні взуттєві та одяжні матеріали, так і деякі види синтетичних. Як

доводять результати досліджень, для створення раціональної конструкції взуття необхідно враховувати різні параметри. Аналіз властивостей синтетичних шкір сучасного асортименту виявив, що вони недостатньо відповідають зростаючим технологічним, експлуатаційним та екологічним вимогам. Опираючись на результати досліджень таких вчених як Магомедова Р.М., Кіпніса Б.Я., Полякової К.Л., Рейтлінгера С.А., Зибіна А.Ю., Андріанової Г.П., Нестерова В.П., Дудли І.О., Байдакової Л.І. та інших, проаналізовано тенденції розвитку технологій створення синтетичних шкір, що дозволило окреслити та визначити основні підходи до одержання синтетичних шкір нового асортименту, із застосуванням нової основи, нових способів і методів формування синтетичних шкір.

Цілі статті. Ціллю статті є дослідження експлуатаційних властивостей екологічно чистих синтетичних шкір, виготовлених на водному розчині поліуретану та на розчині поліуретану з покращеними властивостями. Можливість виробництва таких синтетичних шкір дозволить розширити сучасний асортимент.

Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів. Технологія виробництва синтетичних шкір включає операції виробництва основи і нанесення покриття. Оброблення синтетичної шкіри полягає у нанесенні розпилювачем або сітчастим валиком дуже тонкого шару поліефіуретанового розчину. Для нанесення рисунка синтетичну шкіру пропускають через каландрувальні вали із рельєфом, з яких верхній має негативний відбиток рисунка. Використання поліуретану для покриттів дозволяє отримати синтетичну шкіру стійку до стирання, багатократного згинання, еластичну при низьких температурах, стійку до дії розчинників і масел [1].

Враховуючи проведені дослідження властивостей основ для виробництва синтетичної шкіри при оцінці споживних властивостей шкіри було обрано 3 варіанта основ (табл. 1) [3, 4, 5].

Таблиця 1

Характеристика досліджуваних зразків синтетичних шкір

№ варіанта	Волокнистий шар синтетичної шкіри
1	На основі поліефірного каркасного матеріалу (Т+НВП)
2	На основі тканини 3-х шарова кирза (бавовняно-поліамідна, 50/50 %)
3	Неткана волокниста основа (100 % поліефіру)

Виготовлення шкіри здійснювали двома методами: шляхом використання полієфіуретану та водного розчину поліуретану.

Застосування водного розчину поліуретану є більш доцільним, оскільки він є екологічно безпечнішим (використання нешкідливих сировинних матеріалів у водному розчині). В той час як поліуретанова композиція потребує токсичні сировинні компоненти та шкідливі розчинники [4].

Застосування водного розчину поліуретану робить процес виготовлення синтетичних шкір менш трудомістким та більш економічним (виключаються процеси промивання основи і напівфабрикату від залишків диметилформаміду, а головне процес регенерації водно-диметилформамідної суміші і біологічна очистка стічних вод).

Одними з найважливіших характеристик синтетичних шкір є фізико-механічні параметри (розривне навантаження, видовження, жорсткість тощо), які поряд з такими показниками, як паропроникність, сорбційна ємність, вологовіддача забезпечують комфорт під час експлуатації виробів з синтетичних шкір. Дані показники властивостей синтетичних шкір відіграють важливу роль при оцінці їх якості, від них залежить формованість, формостійкість, зносостійкість майбутніх виробів. Тому залежно від умови експлуатації і технологічного процесу виготовлення виробів до властивостей синтетичної шкіри висувають різні вимоги.

Фізико-механічні властивості синтетичних шкір визначаються властивостями основи та властивостями полімерів, що застосовуються для формування покриттів. Встановлено, що міцність та розтяжність синтетичної шкіри (які характеризуються розривальним навантаженням та відносним видовженням) визначається міцністю основи [3].

При дослідженні особливостей фізико-механічних властивостей синтетичних шкір були оцінені розривальне навантаження, відносне видовження, товщина, маса та усадка.

Розривальне навантаження та відносне видовження досліджувалося (ГОСТ 17316 – 71) на розривній машині, шкала навантажень якої підбиралася таким чином, щоб навантаження, що виникає при розтягуванні зразка, знаходилося у межах 20 – 80 % значення шкали. Шкала видовження розривної машини мала ціну ділення 1 мм. Відключення вимірника видовження у момент розриву зразка відбувалося автоматично. За результат випробувань приймали середнє арифметичне результатів паралельних випробувань для повздовжнього і поперечного напрямів (за основою і за утком), підраховане з точністю до 0,1 % - при видовженні менше 50 % і з

точністю до 1 % - при видовженні 50 % і більше.

Результати проведених досліджень синтетичних шкір за фізико-механічними показниками представлені у табл. 2.

З наведених в табл. 2 даних можна зробити висновок про те, що основні фізико-механічні показники синтетичної шкіри, виготовленої на полієфіуретані та водному розчині поліуретану практично збігаються. Тому подальші наші дослідження проводилися для визначення та оцінювання властивостей шкіри, виготовленої на водному розчині поліуретану.

Таблиця 2

**Порівняння показників фізико-механічних властивостей
синтетичних шкір**

Найменування показників	Значення показників синтетичної шкіри						Нормат. показн. ГОСТ 9333 - 70
	виготовленої на поліефіуретані			виготовленої на водному розчині поліуретану			
	Варіант № 1	Варіант № 2	Варіант № 3	Варіант № 1	Варіант № 2	Варіант № 3	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
Товщина, мм	1,8	1,78	1,6	1,79	1,78	1,59	1,3-2,0
Маса 1 м ² , г	1015	980	1040	1010	980	1020	Не менше 1000
Розривальне навантаження, Н:							
- у повздовжньому напрямі;	138	120	115	141	125	118	Не менше 120
- у поперечному напрямі	118	105	100	120	105	95	Не менше 80
Відносне видовження під час розриву, % :							
- у повздовжньому напрямі;	35	43	78	32	42	70	Не менше 13
- у поперечному напрямі	39	38	95	38	43	90	Не менше 18

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Усадка, в % після двох год. намочування :							Не більше 3,5
- у повздовжньому напрямі;	1,4	2,7	3,4	1,1	2,5	3,1	
- у поперечному напрямі	2,3	1,1	4,2	1,9	0,7	3,8	Не більше 2,5

Стійкість матеріалу до дії низьких температур – один з визначальних показників його експлуатаційних властивостей. Морозостійкість визначає здатність синтетичних шкір зберігати фізико-механічні показники за умови дії на них низьких температур. В практичних цілях важливим є не тільки температурна межа, але і ступінь збереження тих чи інших властивостей при даній (низькій) температурі порівняно з тими ж властивостями за кімнатної температури. Цей критерій зазвичай виражають коефіцієнтом морозостійкості.

Для досліджень було обрано три зразки синтетичних шкір виготовлені з використанням водного розчину поліуретану. Варіант № 1 – синтетична шкіра отримана на основі поліефірного каркасного матеріалу, варіант № 2 – на основі тканини 3-х шарової кирзи (бавовняно-поліамідна 50/50 %), варіант № 3 – неткана волокниста основа (100 % поліефіру), які досліджувались в інтервалі температур, характерних для клімату Північно-західного регіону України від 20 до –30 °С. Морозостійкість оцінювали за характером зміни жорсткості синтетичних шкір.

Результати досліджень синтетичних шкір при зниженні температури до –20 °С доводять, що зовнішній вигляд всіх зразків протягом випробування залишався незмінним, на поверхні плівкового покриття не спостерігалось тріщин. Експериментальні результати представлено у табл. 3.

Таблиця 3

Жорсткість синтетичних шкір за знижених температур

№	Жорсткість, сН, за температури				
	20 °С	0 °С	–10 °С	–20 °С	–30 °С
1	84,7	93,2	93,7	103	123,6
2	102	112,2	123	135	Руйнувався
3	68,4	75,2	82	98,4	Руйнувався

Однак за температури нижче -20°C почалося руйнування (тріщини) лицьової поверхні, збільшення жорсткості, а за температури -30°C відбувалося повне руйнування зразків варіантів № 2 та 3.

Таким чином, проведені дослідження морозостійкості синтетичних шкір, виготовлених на розчині поліуретану, свідчать про їх здатність до експлуатації при низьких температурах, а зразок варіанта № 1 (поліефірний каркасний матеріал (Т+НВП)), не руйнується і при температурах, нижчих -30°C . При цьому в діапазоні температур від 0 до -10°C , згадана вище синтетична шкіра практично не змінює жорсткості, що є особливо актуальним для клімату України.

Одним з важливих експлуатаційних показників синтетичної шкіри є її здатність до опору деформаціям згинання, розтягування, скручування і складного зминання. Із перерахованих найбільш частими в експлуатації і помітнішими за дією є згинання і розтягування, інші деформації зустрічаються не так часто і можуть бути зведені до однієї з форм згинання або розтягування. Дія деформації багаторазового згинання і розтягування на синтетичну шкіру є дещо різними. Розтягування сприймається перш за все, тканинним або іншим каркасом і впливає зазвичай на нього, згинання діє як на полімерне покриття, так і на основу синтетичної шкіри. При цьому можливе руйнування будь-якого з цих шарів, але в першу чергу багаторазове згинання небезпечне для основи синтетичної шкіри.

Деформації згинання, що виникають при експлуатації синтетичної шкіри, різняться за характером, величиною напружень, частотою та іншими показниками. Найбільш простий вид згинання - перегин на 180° до зіткнення внутрішніх шарів - викликає у зовнішньому шарі (покритті) видовження порядку 100 % та інтенсивне стискання внутрішніх шарів (основи).

Враховуючи вищезгадане, для досліджень синтетичних шкір був використаний метод оцінювання стійкості шкір до багаторазового згинання на приладі МІДП, за допомогою якого, визначають стійкість до руйнування синтетичних шкір при згинанні зразка навколо зажимів з постійним радіусом кривизни на заданий кут у кожний бік від його вертикального положення (подвійний перегин). При цьому зразок знаходиться при постійно діючому розтягувальному навантаженні (ГОСТ 8978-75).

Результати вимірювання стійкості синтетичної шкіри до багаторазового згинання визначали кількістю циклів випробування (рис. 1).

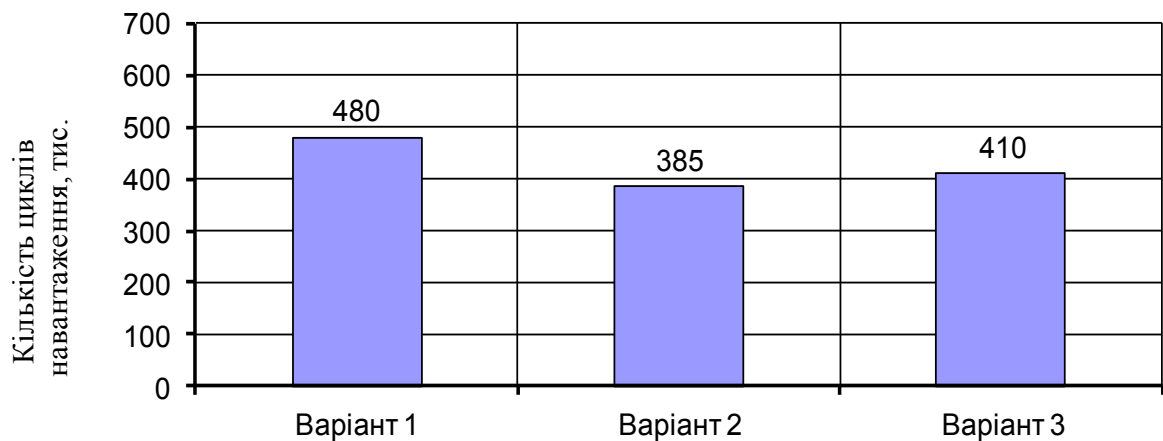


Рис. 1. Стійкість синтетичної шкіри до багаторазового згинання

Отже, проведені дослідження такого показника механічних властивостей синтетичних шкір як стійкість до багаторазового згинання показали добру узгодженість між напівцикловою та багатоцикловою характеристиками поведінки синтетичної шкіри при згинанні. Крім цього, було встановлено, що більш стійкою до дії багаторазового згинання виявилася шкіра, виготовлена на каркасній основі (варіант 1).

Дослідження механізму закономірностей зносу підпорядковані вирішенню основного завдання – максимального підвищення строку служби виробів із синтетичної шкіри. Процес зношування - значно складніший ніж зовнішнє тертя, оскільки він являє собою результат сукупності фізико-хімічних процесів, що протікають на поверхні тертя і в граничних шарах полімерів. Процес зношування може бути умовно поділений на абразивний (мікрорізання) та утомний. У своїх дослідженнях ми зупинилися на абразивному (стійкість лицьової поверхні до стирання).

Дослідження стійкості лицьового покриття синтетичної шкіри до стирання проводилось на приладі марки УЛПТ. Як абразивний матеріал використовували шліфувальну шкурку марки 51С М40 шириною $(15,0 \pm 0,5)$ мм.

У процесі випробування через кожних 50 циклів робоча ділянка шліфувальної шкурки обновлювалася шляхом її переміщення на 16 - 20 мм та одночасно досліджувався стан лицьового покриття синтетичної шкіри.

Випробування зупинялися після повного руйнування лицьової покриття синтетичної шкіри.

Шляхом порівняння результатів досліджень стійкості до стирання визначено, що лицьова поверхня всіх синтетичних шкір руйнується

практично за однакової кількості циклів (табл. 4). Але синтетична шкіра виготовлена на поліефірній каркасній основі (варіант №1) виявилася більш стійкою до стирання.

Таблиця 4

Стійкість лицьової поверхні синтетичної шкіри до стирання

№ варіанту	Кількість циклів					
	Норматив ТУ 13-0281041-318-97	360	370	380	390	400
1	Не менше 250	О	О	I	II	III
2		О	I	II	III	-
3		I	II	II	III	-

Примітка. Умовні позначення:

О – без руйнування лицьового покриття;

I – початок руйнування лицьового покриття;

II – часткове руйнування лицьового покриття;

III – повне руйнування лицьового покриття.

Синтетичні шкіри можуть застосовуватися для виготовлення деталей верху взуття, меблів, оббивки сидінь та спинок транспортних засобів. Вироби, виготовлені з синтетичної шкіри, в процесі експлуатації можуть контактувати з агресивним середовищем (бензином, маслом), що зумовило необхідність дослідити її хімічну стійкість.

Хімічна стійкість синтетичних шкір визначалась за їх стійкістю до дії масла, бензину і представлена у табл. 5.

Таблиця 5

Стійкість синтетичної шкіри до дії бензину, масла

Показники	Фактичне значення			Норматив ТУ 13-0281041-318-97
	варіант 1	варіант 2	варіант 3	
Час проникнення бензину, год.	1,73	1,68	1,60	Не менше 1,5 год.
Час проникнення масла, год.	1,99	1,83	1,78	Не менше 1,5 год.

Час проникнення масла, бензину визначався на двох елементарних пробах, складених у вигляді «Кошеля» лицьовою стороною усередину. У «Кошель» наливали 30 см³ бензину, масла і відмічали час появи темних плям

зі сторони основи. На основі не повинно з'являтися темних плям від проникнення бензину, масла протягом 1,5 год.

Всі досліджувані синтетичні шкіри відповідають вимогам.

Висновки. Синтетичні шкіри виготовлені на основі водного розчину поліуретану можуть застосовуватися для виготовлення деталей верху взуття, меблів, оббивки сидінь та спинок транспортних засобів. Дані досліджень доводять, що всі досліджувані зразки відповідають нормативним вимогам, причому чітко простежується вплив основи на експлуатаційні властивості.

Список використаних джерел

1. Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи: Часть первая. Физико-химические основы и общие принципы производства полимерных пленочных материалов и искусственной кожи / [Г.П. Андрианова, К.А.Полякова, А.С. Фильчиков, Ю.С. Матвеев]: В 2 ч. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Легпромбытиздат, 1990. – 304 с.
2. Шегинський О.В. Вплив основи на фізико-механічні властивості синтетичної шкіри типу «кирза» / О.В. Шегинський, Л.І. Байдакова // Збірник тез доповідей ХХ-ї науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу (гуманітарний напрям) (листопад 2005). – Луцьк : ННВ ЛДТУ, 2005. – С.56–57.
3. Шегинський О.В. Вплив довжини волокон на формування споживних властивостей нетканої волокнистої основи / О.В. Шегинський, О.В.Коваленко // Збірник тез доповідей ХХІІ-ї науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу (гуманітарний напрям) (жовтень 2007). – Луцьк: ННВ ЛДТУ, 2007. - С. 221-222.
4. Шегинський О.В. Товарознавча оцінка синтетичної шкіри на основі поліуретану : дис. Кандидата технічних наук / О.В. Шегинський. – Луцьк : 2010. – 145 с.
5. Шегинський О.В. Дослідження впливу основи на гігієнічні властивості синтетичних шкір / О.В. Шегинський, П.Я. Кравчук, С.Є. Симчук // Товарознавчий вісник : Збірник наукових праць. – Луцьк : ЛНТУ, 2015. – №8. – С. 111-117.

Стаття рекомендована до друку професором Байдаковою Л.І.

Стаття поступила в редакцію 28.12.2015 р.