

УДК 675.92: 620.2

О.В. ШЕГИНСЬКИЙ, А.В. ДЗЮБИНСЬКИЙ, О.В. ДЗЮБИНСЬКА

Луцький національний технічний університет

**СИНТЕТИЧНІ ШКІРИ НА ОСНОВІ ВОДНОГО РОЗЧИНУ
ПОЛІУРЕТАНУ ТА ЇХ ЕРГОНОМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

О.В. ШЕГИНСКИЙ, А.В. ДЗЮБИНСКИЙ, О.В. ДЗЮБИНСКАЯ

Луцкий национальный технический университет

**СИНТЕТИЧЕСКИЕ КОЖИ НА ОСНОВЕ ВОДНОГО РАСТВОРА
ПОЛИУРЕТАНА И ИХ ЭРГОНОМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

О. SHEHYNISKYI, A. DZIUBYNSKYI, O. DZIUBYNSKA

Lutsk national technical university

**SYNTHETIC SKINS BASED ON AQUEOUS SOLUTIONS OF
POLYURETHANE AND THEIR ERGONOMIC PROPERTIES**

<https://doi.org/10.36910/6775-2310-5283-2019-12-27>

Мета. Метою нашого дослідження є покращення споживних властивостей синтетичних шкір шляхом застосування нової основи (поліефірний каркасний матеріал) і використання водного розчину поліуретану.

Помітні результати досягнуті в галузі виробництва м'яких синтетичних шкір. Синтетичні шкіри добре імітують натуральну шкіру, достатньо м'які, еластичні, мають хороші властивості. До основних недоліків синтетичних шкір слід віднести відсутність належних ергономічних властивостей. Дефіцит натуральних шкір, що постійно зростає, призводить до необхідності прискорення розроблення і виробництва нового виду синтетичних матеріалів з полішеними властивостями.

Одним із шляхів вирішення цих проблем є розробка нових, екологічно чистих синтетичних шкір з покращеними властивостями. Можливість виробництва таких синтетичних шкір дозволить розширити сучасний асортимент.

Результати. Фізико-механічні властивості нової синтетичної шкіри визначають її структура та раціональний рецептурний склад є якісними показниками синтетичної шкіри і вказують на підходи щодо регулювання їх властивостей. Результати досліджень нових синтетичних шкір, одержаних з використанням різних основ, показали наявність необхідних споживних властивостей, що створює умови виробництва широкого асортименту синтетичних шкір з новими наперед заданими споживними властивостями. За результатами санітарно-епідеміологічної експертизи встановлено, що нова синтетична шкіра відповідає санітарно-гігієнічним вимогам і може використовуватися як у взуттєвій, так і в інших галузях легкої промисловості.

Наукова новизна. 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 біологічне очищення стічних вод (який до того ж потребує вартісного обладнання).

Практична значимість. Показники ергономічних властивостей нової синтетичної шкіри - паропроникність, гігроскопічність і вологовіддача залежать від обраної основи, лицьового покриття тощо. Одержані результати свідчать про можливість регулювання гігієнічних властивостей нової синтетичної шкіри шляхом зміни співвідношення компонентів.

Ключові слова: шкіра, синтетика, властивість, процес, поліуретан, полівінілхлорид.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями. Широке використання синтетичної шкіри дає можливість забезпечити населення недорогими високоякісними товарами. За багатьма споживними властивостями вона не поступається натуральним шкірам, а за вартістю переважає їх. Синтетична шкіра характеризується однорідністю властивостей і структури, які можна змінювати з урахуванням призначення матеріалу, шляхом суворої регламентації технологічних режимів, під час її виготовлення, складу і якості сировини.

Для того, щоб створити продукцію високої якості, перш за все необхідно виявити оптимальні сировинні матеріали і дослідити раціональний рецептурний склад з використанням сучасних методів дослідження

Аналіз останніх досліджень, у яких започатковано вирішення проблеми. Аналіз властивостей синтетичних шкір сучасного асортименту виявив, що вони недостатньо відповідають зростаючим технологічним, експлуатаційним та екологічним вимогам. Опираючись на результати досліджень таких вітчизняних та закордонних вчених як Панасенка В.А., Магомедова Р.М., Кіпніса Б.Я., Полякової К.Л., Рейтлінгера С.А., Зибіна А.Ю., Андріанової Г.П., Бернштейна М.Х., Нестерова В.П., Дудли І.О., Байдакової Л.І., Галько С.В. 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. Цілями нашого дослідження є покращення споживних властивостей синтетичних шкір шляхом застосування нової основи (поліефірний каркасний матеріал) і використання водного розчину поліуретану.

Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів. Використання відомих полімерів пояснюється тим, що, за світовим досвідом, найбільш раціональним вирішенням проблеми створення полімерних матеріалів із заданими властивостями є не розробка нових полімерів, а модифікація тих, які вже відомі і широко випускаються промисловістю. Простим, доступним і ефективним методом модифікації визнано застосування водних розчинів полімерів, що і було нами використано.

Вибір водорозчинних полімерів обумовлений сучасними підвищеними вимогами до захисту навколишнього середовища, а також переходом на енергозберігаючі технології, оскільки важливою перевагою у цьому випадку виступає виключення токсичних, вогне-, вибухонебезпечних розчинників, відсутність енергоємного обладнання, поліпшення санітарно-гігієнічних умов одержання полімерних композицій.

Нова синтетична шкіра, одержана на основі сумішей полімерів забезпечує екологічну чистоту при виготовленні та безпеку експлуатації. Технологія одержування нових синтетичних шкір на водному розчині поліуретану є не складною (просочування основи, сушіння, нанесення лицьового покриття, сушіння, оброблення, тиснення), на відміну від складних технологій одержання існуючих синтетичних шкір (просочування основи, відмивання від диметилформаміду, сушіння, нанесення лицьового покриття, відмивання від диметилформаміду, сушіння, оброблення, тиснення).

За такою технологією виробництва утворюються відходи, одним із них є водний розчин деметилформаміду. З метою дотримання вимог охорони навколишнього середовища на підприємстві-виробнику необхідно мати комплекс очисних споруд, а саме: установка для регенерації та рекуперації розчинників; біологічне очищення стічної води. Підприємства можуть також використовувати біологічний метод очищення стічної води. Принцип дії, що використовується, полягає у здатності аеробних мікроорганізмів знищувати токсичні сполуки з відносно невисокими експлуатаційними витратами. Технологія виробництва синтетичних шкір включає операції виробництва основи і нанесення покриття. Виходячи з того, що споживні властивості синтетичних шкір практично на 80 % залежать від показників якості основи (її фізико-механічних показників), для створення нового продукту використовувалося 2 види існуючих основ, а також запропонована нова – поліефірний каркасний матеріал (тканина продубльована нетканим волокнистим полотном - далі Т+НВП) (табл.1).

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: існуючим - шляхом використання поліефіруретану та запропонованим нами – шляхом використання водного розчину поліуретану. У таблицях 2 та 3 представлено робоче завантаження обладнання для виготовлення синтетичних шкір.

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 біологічне очищення стічних вод (який до того ж потребує вартісного обладнання)).

Таблиця 2

Поліефіруретановий робочий розчин для виготовлення синтетичної шкіри

Найменування сировини	Робоче завантаження, кг		
	для просочування	для ґрунтування та нанесення лицьового покриття	для оздоблення
Поліуретановий розчин у диметилформаміді (27%)	800	500	-
Поліуретановий розчин у диметилформаміді І-4625 для оздоблення	-	-	64
Диметилформамід	1200	135	16
Паста пігментна, чорна	200	7	12
Етилацетат	-	-	107
Вода	-	35	-
С-2446	-	1,5	-
Арбоцел ВЕ 600\30	-	2,5	-
Лапросил	-	20	-
Санпрен МАТ-2 (16,4%)	-	-	10
РАЗОМ	2200	701	119

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

Одними з найважливіших характеристик синтетичних шкір є фізико-механічні параметри (розривальне 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.

При дослідженні особливостей фізико-механічних властивостей нової синтетичної шкіри були оцінені розривне навантаження, відносне видовження, товщина, маса та усадка.

Таблиця 3

Водний розчин поліуретану для виготовлення синтетичної шкіри

Найменування сировини	Робоче завантаження, кг		
	для просочування	для ґрунтування та нанесення лицьового покриття	для оздоблення
Водний розчин поліуретану (50%)	200	80	-
Вода	350	20	95
Згущувач	1,5	0,3	-
Паста пігментна, чорна	2	3	-
Козеїн	-	-	5
РАЗОМ	553,5	103,3	100

Розривальне навантаження та відносне видовження досліджувалися (ГОСТ 17316-71, який діяв до 01.01.2019 р.) 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 поділки 1 мм. Відключення вимірювача видовження у момент розривання зразка відбувалося автоматично. За результат випробувань приймали середнє арифметичне результатів паралельних випробувань для поздовжнього 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.

З отриманих 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.

Характеристика споживних властивостей синтетичних шкір чи будь-якої іншої продукції та їх показників завжди свідчить про особливості використання виробу. При цьому, якщо продукція повністю відповідає висунутим до неї вимогам по показниках споживних властивостей, то має місце висока якість продукції. До особливостей оцінки споживних властивостей слід віднести ті фізичні і хімічні характеристики як вихідних сировинних матеріалів, так і готового виробу, які впливають і визначають комплекс його властивостей. Тобто оцінка споживних властивостей залежить від макроскопічних і мікроскопічних основ матеріалу, від його хімічної і фізичної природи і зміни фізико-хімічних показників і властивостей при створенні й експлуатації товару.

Об'єктом дослідження стали синтетичні шкіри, виготовлені на основі водного розчину поліуретану і полієфіуретану з використанням різних видів основ. З метою виявлення закономірностей формування і зміни їх споживних властивостей проведено дослідження фізико-механічних властивостей різних видів зразків. В якості плівкоутворюючих речовин використовували суміш водного розчину поліуретану та полієфіуретану.

Хімічна стійкість синтетичних шкір визначалась за їх стійкістю до дії масла, бензину і представлена у таблиці 4.

Час проникнення масла, бензину визначався на двох елементарних пробах, складених у вигляді «Кошеля» лицевою 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.

Таблиця 4

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.

Дані досліджень доводять, що всі синтетичні шкіри відповідають нормативним вимогам, причому чітко простежується вплив основи на стійкість до дії бензину, масла.

Залежно від призначення синтетичні шкіри, поряд з необхідними фізико-механічними та іншими експлуатаційними показниками, повинні мати високі показники гігієнічних властивостей.

Встановлено, що найбільш жорсткі вимоги висувають до взуттєвих синтетичних шкір, які зазвичай, експлуатуються у значно більш складних умовах, ніж оббивочні. Створення комфорту у внутрішньовзуттєвому просторі обумовлюється комплексом гігієнічних показників: паропроникністю, вологопоглинанням (сорбційною ємністю), вологовіддачею, гігроскопічністю, тепло- і температуропровідністю. Проте, більшість дослідників основними з них вважає паропроникність і вологопоглинання, оптимальне співвідношення яких визначає комфортні умови експлуатації виробів зі шкір. Деякі дослідники наголошують, що найбільше практичне значення мають вологообмінні властивості в цілому, що визначаються показниками паропроникності, гігроскопічності. На нашу думку, саме цей перелік показників найбільш повно дозволить проаналізувати гігієнічні властивості синтетичної шкіри, виготовленої на різній основі.

Дослідження як модельних багатошарових систем, складених із одношарових, так і реальних багатошарових систем типу різних видів шкір, дозволило встановити, що опір перенесенню через такі матеріали у найпростішому випадку (якщо не виникає будь-яких специфічних міжшарових ефектів) визначається сумою опору кожного шару. Тому, враховуючи, що у стаціонарних умовах перенесення потоків через шари одиничної площі є однаковими, можна записати таке співвідношення:

$$\frac{1}{K_V} = \sum_{i=1}^n \frac{h_i}{l} \cdot \frac{1}{K_{V_i}}, \quad (1)$$

де K_V - коефіцієнт проникності багатошарового матеріалу;

h_i - товщина 1-го шару;

l - товщина багатошарового матеріалу, $l = \sum_{i=1}^n h_i$;

K_{V_i} - коефіцієнт проникності 1-го шару.

Для синтетичної шкіри, що складається з 2-х шарів (основи і плівкового покриття), наведена формула може бути подана у вигляді [18-21]:

$$\frac{\ell_\Sigma}{K_\Sigma} = \frac{\ell_\Pi}{K_\Pi} + \frac{\ell_O}{K_O}, \quad (2)$$

де ℓ_Σ і K_Σ - товщина і коефіцієнт проникності шкіри;

ℓ_Π і K_Π - товщина і коефіцієнт проникності плівкового покриття шкіри;

ℓ_O і K_O - товщина і коефіцієнт проникності волокнистої основи шкіри,

звідси:

$$K_\Sigma = \frac{K_\Pi \cdot K_O \cdot \ell_\Sigma}{\ell_\Pi \cdot K_O + \ell_O \cdot K_\Pi}, \quad (3)$$

При дослідженні проникності синтетичних шкір з однаковою основою ($\ell_O = \text{const}$, $K_O = \text{const}$) та різними плівковими покриттями однакової товщини ($\ell_\Pi = \text{const}$, і очевидно, що $\ell_\Sigma = \text{const}$) формулу можна записати у вигляді:

$$K_\Sigma = \frac{K_\Pi}{a + bK_\Pi}, \quad (4)$$

де $a = \frac{\ell_\Pi}{\ell_\Sigma} = \text{const}$, $b = \frac{\ell_O}{K_O \cdot \ell_\Sigma} = \text{const}$.

Звідси видно, що проникність плівкового покриття здійснює основний вплив на проникність синтетичної шкіри, тобто проникність синтетичних шкір обмежується проникністю найбільш щільного шару. На прикладі паропроникності це пояснюють тим, що за наявності у багатошарових полімерних системах (типу синтетичних шкір) на поверхні монолітного полімерного покриття дуже різко змінюються абсолютні значення параметрів пароперенесення. При цьому істотно збільшується індукційний період, сорбційна ємність під час пароперенесення; перепад локальних значень вологості по обидва боки мембрани і перепад тиску знижують потік пару і

коефіцієнт паропроникності. При цьому проникність синтетичної шкіри визначається структурою і властивостями саме цього плівкового покриття, перенесення пари через який здійснюється вже за дифузійним механізмом. Найбільший показник паропроникності синтетичних шкір має нижній, значно пористіший шар – основа. При цьому кількість затриманої вологи основою під час пароперенесення найменша, порівняно з більш щільним і менш проникним лицьовим шаром.

Перші якісні визначення проникності полімерних мембран показали, що гази проникають через суцільні плівки без отворів. Довгий час полімерні матеріали розглядалися як гомогенні системи, а процес перенесення через них газів трактувався аналогічно перенесенню газів через шари рідин. Поява робіт, що описували залежність властивостей полімерів від їх структури, дозволило виявити зв'язок між проникністю і мікроструктурою полімерів. Проведені дослідження показали, що проникність зазвичай визначається мікроструктурою, тобто формою, будовою, розташуванням і взаємодією макромолекул полімерів.

Результати дослідження показників наведені у таблиці 5.

Таблиця 5

Показники гігієнічних властивостей синтетичних шкір

Показники	Фактичне значення			Норматив ТУ 13-0281041-318-97
	Варіант №1	Варіант №2	Варіант №3	
Вологопоглинання, %	45,2	62,2	62,6	Не більше 55
Гігроскопічність, %	1,07	1,09	2,09	Не більше 6
Вологовіддача, %	2,8	3,7	4,3	Не більше 4
Паропроникність, мг/см ² ·год, протягом 7 год.	9,1	8,5	7,0	Не менше 2,5

Відомо, що для отримання синтетичних шкір з високими показниками гігієнічних властивостей найпростішим способом є створення пористої структури, однак, для нової синтетичної шкіри на основі суміші водного розчину поліуретану було важливо визначити особливості зміни вологообмінних процесів залежно від основи. Проведені дослідження виявили характерні зміни показників гігієнічних властивостей, що дозволить створювати синтетичні шкіри відповідно до заданих вимог.

Висновки та перспективи подальших досліджень. Фізико-механічні властивості нової синтетичної шкіри визначають її структура та раціональний рецептурний склад є якісними показниками синтетичної шкіри і вказують на підходи щодо регулювання їх властивостей. Результати досліджень нових

синтетичних шкір, одержаних з використанням різних основ, показали наявність необхідних споживних властивостей, що створює умови виробництва широкого асортименту синтетичних шкір з новими наперед заданими споживними властивостями.

Показники ергономічних властивостей нової синтетичної шкіри - паропроникність, гігроскопічність і вологовіддача залежать від обраної основи, лицьового покриття тощо. Одержані результати свідчать про можливість регулювання гігієнічних властивостей нової синтетичної шкіри шляхом зміни співвідношення компонентів.

За результатами санітарно-епідеміологічної експертизи встановлено, що нова синтетична шкіра відповідає санітарно-гігієнічним вимогам і може використовуватися як у взуттєвій, так і в інших галузях легкої промисловості.

Список використаних джерел

1. Галько С.В. Класифікація і властивості штучних шкір / Галько С.В. // Сучасні проблеми товарознавства: Збірник наукових праць, 2003. – с.144–149.
2. Искусственные кожи для одежды / [Алексеев В.И., Бернштейн М.Х., Михайлов В.А. и др.]. – М.: Легкая индустрия, 1970. – 176 с.
3. Кипнис Ю.Б. Регулирование товарных свойств искусственных кож за счет отделки / Кипнис Ю.Б. // Кожевенно-обувная промышленность. – 1991. – №9. – С.46–47.
4. Дудла І.О. Надійність синтетичних шкір і критерії їх оцінки / Дудла І.О. // Наукові і прикладні проблеми товарознавства в ринкових умовах. –1996. – С.87–88.
5. Шефтель В.О. Миграция вредных химических веществ из полимерных материалов / Шефтель В.О., Катаева С.Е. – М.: Химия, 1978. – 168 с.
6. Алдырева М.В. Гигиена труда в производстве искусственных кож / Алдырева М.В., Гафуров Ш.А.– М.: Медицина, 1980. –160 с.
7. Гарбар М.И. Справочник по пластическим массам / [под ред. Гарбара М.И., Акутина М.С., Егорова Н.М.] – М.: Химия, 1967. – 462 с.

Цель. Целью нашего исследования является улучшение потребительских свойств синтетических кож путем применения новой основы (полиэфирный каркасный материал) и использование водного раствора полиуретана.

Заметные результаты достигнуты в отрасли мягкой синтетических и синтетических кож. Синтетические кожи хорошо имитируют натуральную кожу, достаточно мягкие, эластичные, имеют хорошие свойства. К основным недостаткам синтетических кож следует отнести отсутствие надлежащих эргономических свойств. Дефицит натуральных кож, постоянно растет, приводит к необходимости ускорения разработки и производства нового вида синтетических материалов с улучшенными свойствами.

Одним из путей решения этих проблем является разработка новых, экологически чистых синтетических кож с улучшенными свойствами. Возможность производства таких синтетических кож позволит расширить современный ассортимент.

Результаты. Физико-механические свойства новой синтетической кожи определяют ее структура и рациональный рецептурный состав является качественным

показателям синтетической кожи и указывают на подходы по регулированию их свойств. Результаты исследований новых синтетических кож, полученных с использованием различных основ, показали наличие необходимых потребительских свойств, создают условия производства широкого ассортимента синтетических кож с новыми заданными потребительскими свойствами.

Показатели эргономических свойств новой синтетической кожи – паропроницаемость, гигроскопичность и влагоотдача зависят от выбранной основы, лицевого покрытия и тому подобное. Полученные результаты свидетельствуют о возможности регулирования гигиенических свойств новой синтетической кожи путем изменения соотношения компонентов.

Ключевые слова: кожа, синтетика, свойство, процесс, полиуретан, поливинилхлорид.

Purpose. Therefore, the aim of our study is to improve the consumer properties of synthetic leather through the use of a new base (frame polyester material) and the use of an aqueous solution of polyurethane.

Notable results have been achieved in the production of soft synthetic and synthetic leather. Synthetic leather well-imitating natural leather, are soft, elastic, have good properties. The main disadvantages of synthetic leather include the lack of proper ergonomic properties. The shortage of natural leather, constantly growing, leads to the need to accelerate the development and production of a new type of synthetic materials with improved properties.

One way to solve these problems is to develop new, environmentally friendly synthetic skins with improved properties. The possibility of production of such synthetic leather will expand the modern range.

Findings. Physical and mechanical properties of the new synthetic skin determine its structure and rational composition of the formulation is a qualitative indicator of synthetic skin and indicate approaches to the regulation of their properties. The results of studies of new synthetic skins, obtained using different bases, showed the presence of the necessary consumer properties, which creates conditions for the production of a wide range of synthetic skins with new predetermined skin properties.

Indicators of ergonomic properties of the new synthetic skin-water vapor permeability, hygroscopicity and moisture return depend on the selected base, facial coating and the like. The results indicate the possibility of regulating the hygienic properties of the new synthetic skin by changing the ratio of components.

According to the results of the sanitary and nepidemiological examination, it was found that the new synthetic leather meets the sanitary and hygienic requirements and can be used both in footwear and in other light industries.

Keywords: leather, synthetic, property, process, polyurethane, polyvinyl chloride

*Стаття рекомендована до публікації
доктором технічних наук, професором Луцького НТУ Байдаковою Л.І.
Дата надходження в редакцію 19.12.2018 р.*