

УДК 675.92: 620.2

О.В. Шегинський

Луцький національний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКАЗНИКІВ НАДІЙНОСТІ ВЗУТТЄВИХ СИНТЕТИЧНИХ ШКІР

В роботі проведено дослідження зміни властивостей взуттєвих синтетичних шкір при гідролітичному і світло-тепловому старінні. Експериментально доведено, що шкіри, виготовлені на водному розчині поліуретану за споживними властивостями не поступаються шкірам, виготовленим на основі полієфіруретану, і разом з тим є екологічно безпечними у споживанні. Ключові слова: синтетична шкіра, полієфіруретан, водний розчин поліуретану, гідролітичне та світло-теплове старіння.

Постановка проблеми в загальному і її зв'язок з важливими науково-практичними завданнями. Синтетичні шкіри створюються в сфері виробництва як продукти праці, функціонують у сфері обігу і реалізації як товари і задовольняють різні потреби населення у сфері споживання як предмети споживання. На різних стадіях життєвого циклу можуть бути виділені різні властивості синтетичних шкір, але для споживача найбільше значення мають їх корисність.

На даний час особливо важливими стають проблеми підвищення якості синтетичної шкіри для верху взуття та одягу. Шкіри, що випускаються, крім позитивних мають і цілий ряд негативних властивостей. Так, наприклад, одяг і взуття, вироблені з неї мають невеликий термін носіння в зв'язку з порушенням цілісності лицевого покриття на ділянках, що піддаються найбільшому впливу атмосферних факторів, шкіра втрачає свої споживні властивості в місцях постійного згинання та розтягування [1,5].

Властивості надійності визначають здатність синтетичних шкір виконувати свої функції протягом визначеного терміну при зберіганні визначених показників. Надійність характеризується довговічністю та збереженістю.

Традиційним методом експлуатаційних досліджень синтетичних шкір на довговічність є багатоциклові деформації згинання з розтягуванням на флексометрах різних типів. Довговічність визначається, головним чином, властивостями їх лицьових шарів, а також вибором основи.

Основним показником збереженості синтетичних шкір є стійкість до старіння. Синтетичні шкіри під впливом світла, підвищеної температури, вологи, кисню і озону повітря старіють, що проявляється у підвищенні жорсткості покриття, появі на ньому тріщин і плям, міграції пластифікаторів та інших компонентів. Багаточисельні дослідження змін властивостей синтетичних шкір під дією чинників старіння свідчать про те, що перш за змінюються властивості полімеру, і зовнішні чинники по-різному впливають на різні полімери. Зазвичай, головну роль у процесі старіння відіграють хімічні перетворення молекулярних ланцюгів полімерів, і перш за все деструкція і зшивання. .

Саме через це питання підвищення стійкості шкір до старіння є на сьогодні особливо актуальними, а метою наших досліджень стала оцінка стійкості синтетичних шкір до багаторазового згину в процесі старіння

Зміна фізико-механічних властивостей синтетичних шкір пов'язана із хімічними перетвореннями високомолекулярних речовин, які зводяться до двох процесів: деструкції і структурирування молекул. У результаті деструкції здійснюється розрив ланцюгів макромолекул полімерів по ковалентних зв'язках з утворенням різної величини радикалів по кінцях яких існують неспарені електрони. Крім цього неспарені електрони будуть виникати по довжині макромолекул, внаслідок відриву водню в групах C-H . При збільшенні опромінювання, а значить і підвищенні температури, відбувається рекомбінація радикалів, і ті неспарені електрони, які виникли внаслідок деструкції, будуть формувати нові ковалентні зв'язки з утворенням нових, більшої величини молекул полімерів і дирадикали виступають з'єднуючими фрагментами макромолекул, які містять неспарені електрони по довжині ланцюга. Таким чином, має місце формування тривимірної сітки із збільшеною жорсткістю і частковою втратою еластичності [2].

Аналіз останніх досліджень у яких започатковано вирішення проблеми. Аналіз вітчизняної та зарубіжної наукової літератури свідчить про широке використання синтетичних шкір при виготовленні взуття.

Проблеми розвитку ринку шкір загалом та шкірзамінників зокрема постійно привертала та привертають до сьогодні увагу багатьох вчених. У працях вітчизняних та зпублікованих науковців: Анурової Т.А., Галько С.В., Головкиної Л.Ф., Дудли І.О. Кипніса Ю.Б., Михайлова В.А., Поменранцева С.Г. Саутіна Б.В., Тумаркіної І.Д. [1-4] досліджуються основні можливі напрямки розвитку ринку, питання вдосконалення виробничо-господарської діяльності підприємств галузі на основі підвищення рівня конкурентоспроможності продукції, пропонується цілий ряд підходів до оцінки ринкової привабливості продукту. При цьому основним показником збереженості синтетичних шкір є стійкість до старіння [3]. Синтетичні шкіри під впливом світла, підвищеної температури, вологи, кисню і озону повітря старіють, що проявляється в підвищенні жорсткості покриття, появі на ньому тріщин і плям, міграції пластифікаторів та інших компонентів. Чисельні дослідження змін властивостей синтетичних шкір при старінні свідчать про те, що в основному змінюються властивості полімеру, і зовнішні фактори по-різному впливають на різні полімери [4,5,6,7]. Як правило, головну роль при старінні відіграють хімічні перетворення молекулярних ланцюгів полімерів, і в першу чергу деструкція і зшивання [3,4]. Про старіння синтетичних шкір свідчать зміни фізико-механічних показників: маса, жорсткість, межа міцності при розриві й відносне видовження при розриві. Дані показника жорсткості свідчать про погіршення властивостей синтетичних шкір при старінні під час експлуатації чи в лабораторних умовах, оскільки для полімерних плівкових покриттів старіння супроводжується збільшенням жорсткості.

Мета дослідження. Метою роботи є оцінка споживних властивостей нової синтетичної шкіри, одержаної на основі каркасного матеріалу, який складається з тканини 100% поліефірної нитки 111 текса, продубльованої волокнистим полотном з 100% поліефірних волокон з використанням водного розчину поліуретану.

Викладення основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів. Старіння синтетичних шкір відбувається по-різному. При впливі одночасно декількох факторів доцільно визначити який же з них є вирішальним. Наприклад, при зберіганні синтетичних шкір і виробів з них в темному приміщенні проходить в основному теплове старіння, а на відкритому повітрі – атмосферне. Результати досліджень показують, що головними факторами, що впливають на старіння, є сонячна радіація, тепло і волога.

Враховуючи те, що атмосферне старіння, яке відбувається у природних умовах, вимагає тривалого часу, в своїх дослідженнях ми використали метод швидкої оцінки стійкості до старіння синтетичних шкір.

Синтетичні шкіри досліджувалися на гідролітичне старіння за методикою розробленою ВАТ «Центральний науково-дослідний інститут плівкових матеріалів і штучної шкіри» (Росія).

Всі зразки синтетичних шкір на різних основах з використанням розчину поліефіруретану та водного розчину поліуретану (зразок 1 - каркасний матеріал, що складався з тканини 100 % поліефірної нитки 111 текса, продубльованої волокнистим полотном 100 % поліефірних волокон; зразок 2 - 3-х шарова "Кирза", виготовлена з 50% бавовняних і 50% поліефірних волокон; зразок 3 – основа, виготовлена з 100% поліефірних волокон) піддавалися старінню в клімат-камері 3001-1 при інтенсивному повітрообміні та тиску в 4 атм. Періоди часу знаходження зразка в камері становили 12, 24, 36, 48 годин. Для досліджень старіння синтетичної шкіри був використаний метод оцінки стійкості шкір до багаторазового згину на приладі МІДП – за допомогою якого визначають стійкість до руйнування синтетичних шкір.

Про старіння синтетичних шкір свідчили зміни їх лицевого покриття. Результати досліджень представлені в таблиці 1 (О - без руйнування лицевого покриття і основи (500 тис. циклів); I – поява мікротріщин на покритті (500 тис. циклів); II – руйнування лицевого покриття (400 тис. циклів); III - руйнування лицевого покриття і частково основи (200 тис. циклів); IV – повне руйнування та поява наскрізних дірок (50 тис. циклів).

З результатів досліджень, наведених в таблиці 1 видно, що у синтетичних шкір (зразки 2,3) після 24 год. перебування в камері при згині розпочався процес руйнування лицевого покриття, а зразки 3 після 48 год. перебування в камері взагалі починали руйнуватися. При цьому вплив плівки утворюючої речовини на зміну стану лицевого покриття практично відсутній (зразки 2,3 з різними покриттями ведуть себе однаково).

Що стосується зразків 1, то вони проявили себе більш надійними, однак якщо зразок, виготовлений на поліуретані після 48 год. гідролітичного впливу після згину починав втрачати свої властивості (утворення мікротріщин), то синтетична шкіра, виготовлена на водному розчині поліуретану зберігала свої початкові якості. Тобто, по надійності (стійкість до старіння) синтетичні шкіри на водних розчинах переважають продукцію виготовлену на поліуретані.

Таблиця 1

Зміна стійкості покриття до згину в процесі гідролітичного старіння.

Досліджуваний зразок	Стійкість покриття до багаторазового згину по часу старіння, год.			
	12	24	36	48
На розчині поліефір уретану				
Зразок 1	О	О	О	I
Зразок 2	О	I	II	III
Зразок 3	О	I	II	IV
На водному розчині поліуретану				
Зразок 1	О	О	О	О
Зразок 2	О	I	II	III
Зразок 3	О	I	II	IV

Синтетичні шкіри також були досліджені на світло-теплове старіння. Зразки синтетичних шкір піддавалися старінню в клімат-камері 3001-1 під дією ультрафіолетових променів та підвищеної температури, при інтенсивному повітрообміні. Очевидно, в зоні досліду присутній також озон, що утворюється при розпаді молекул кисню під дією ультрафіолетових променів. Як бачимо, ультрафіолетове випромінювання використане нами для надання більш жорстких умов старіння та для інтенсифікації процесу старіння. Про старіння синтетичних шкір свідчили зміни такого фізико-механічного показника, як жорсткість.

Таблиця 2

Зміна жорсткості синтетичних шкір в процесі світло-теплого старіння

Вид синтетичної шкіри	Жорсткість, гс						Коефіцієнт старіння, %			
	до старіння	по часу старіння, год				по часу старіння, год				
		12	24	36	48	12	24	36	48	
На розчині поліефіруретану										
Зразок 1	82,1	79,4	79,4	84,8	91,1	97	97	103	111	
Зразок 2	99	91,1	90,4	106,1	109,7	92	91	107	111	
Зразок 3	62,4	58,9	57,8	68,8	74,4	94	93	110	119	
На водному розчині поліуретану										
Зразок 1	84,7	81,1	80,4	88,5	92,2	96	95	104	109	
Зразок 2	102	94,7	93,9	107,9	109,3	93	92	106	107	
Зразок 3	68,4	57,4	57,1	74,1	75,8	84	83	108	111	

З результатів досліджень, наведених в табл. 2 видно, що у синтетичних шкір через 12, 24 години старіння жорсткість зменшувалася порівняно з вихідною жорсткістю, а через 36,48 годин вона збільшувалася. Подібна зміна жорсткості в процесі старіння може пояснюватися тим, що в плівковому покритті на основі суміші полімерів спочатку відбуваються процеси деструкції, що приводять до зниження жорсткості плівкових покриттів та відповідно синтетичних шкір, а потім починають переважати процеси структурування, про що свідчить збільшення жорсткості.

Результати досліджень старіння щодо оцінки жорсткості, свідчать, що порівняно з неопроміненими зразками, залежно від часу опромінювання, жорсткість може зменшуватися і збільшуватися, що пов'язано з фізико-хімічними перебудовами макромолекул у полімерних сумішах. Але якщо порівняти з літературними даними для різних видів синтетичних шкір зміни жорсткості [4,6,8.9], то для шкір виготовлених на водному розчині поліуретану зміни жорсткості відповідають літературним результатам..

Висновки. Таким чином, синтетичні шкіри виготовлені на водному розчині поліуретану по старінню мають кращі показники порівняно з шкірам з поліефіруретановим покриттям, оскільки зміни, що відбувалися близькі по часових характеристиках, а при дослідженнях нами були застосовані більш жорсткі умови, тобто додаткова дія ультрафіолетового світла, що викликала інтенсифікацію процесу старіння.

Крім цього використання водного розчину поліуретану є виправданим з точки зору екологічної безпечності (використання нешкідливих сировинних матеріалів у водному розчині, в той час як поліуретанова композиція потребує токсичних сировинних матеріалів та шкідливих розчинників) та економічності - сам процес виробництва синтетичних шкір є значно менш трудомісткий (виключаються процеси промивання основи і напівфабрикату від залишків диметилформаміду, а головне - процес регенерації водно-диметилформамідної суміші і біологічна очистка стічних вод (який до того ж потребує вартісного обладнання).

1. Дудла И.О. Старение и стабилизация полиуретановых покрытий / Дудла И.О. – Полтава: ИИА «Астерия», 1998.- 94 с.
2. Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи: учеб. [для вузов] / [Адрианова Г.П. и др.] под ред. Г.П.Адриановой. – Москва: Изд-во «Легкая и пищевая промышленность», 1981. – с.376.
3. Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи: Часть первая. Физико–химические основы и общие принципы производства полимерных пленочных материалов и искусственной кожи учеб. [для вузов] / [Г.П. Андрианова, К.А.Полякова, А.С. Фильчиков, Ю.С. Матвеев]: В 2 ч. – [2-е изд.]. перераб. и доп. – М.: Легпромбытиздат, 1990. – 304с.
4. Искусственные кожи для одежды / [Алексеев В.И., Бернштейн М.Х., Михайлов В.А., и др.]; –М.: Легкая индустрия, 1970, 176 с.
5. Дудла І.О. Надійність синтетичних шкір і критерії їх оцінки /Дудла І.О. // Наукові і прикладні проблеми товарознавства в ринкових умовах. Київ: –1996. – С. 87–88.
6. Дудла И.А. Старение и стабилизация полиуретановых покрытий / Дудла И.А. – П.: Колибри Принт, 1998. – 94с.
7. Дудла И.А. О влиянии некоторых факторов на стойкость лицевого слоя искусственной кожи к свето-озонному старению /Дудла И.А., Полинский С.Л., Сергеева Г.В. // Материалы научной конференции по итогам научной исследовательской работы за 1980 год., МКИ, М.: - 1981.– с.100.
8. Галько С.В. Товарознавча оцінка споживних властивостей нової штучної шкіри: дис. кандидата технічних наук / Світлана Володимирівна Галько. – К., 2005.- 135с.
9. Шегинський О.В. Товарознавча оцінка синтетичної шкіри на основі поліуретану : дис. Кандидата технічних наук / О.В. Шегинський. – Л.: 2010. – 145 с.