

УДК 675.92: 620.2

ШЕГИНСЬКИЙ О.В.

Луцький національний технічний університет

СИМЧУК С.Є.

Коледж технологій, бізнесу та права ССНУ ім. Л. Українки

ДОСЛІДЖЕННЯ ЧИННИКІВ, ЯКІ ВПЛИВАЮТЬ НА ФОРМУВАННЯ АСОРТИМЕНТУ НОВИХ СИНТЕТИЧНИХ ШКІР

Шегинський О.В., Симчук С.Є. Дослідження чинників, які впливають на формування асортименту нових синтетичних шкір. В умовах докорінних змін поглядів провідних країн світу на шляхи забезпечення нешкідливого впливу на навколишнє середовище та людей, необхідні сучасні підходи для створення нових видів шкір. Тому розробка нових шкір із застосуванням екологічно чистих, енергоощадних технологій на сьогодні є вельми актуальною проблемою.

***Ключові слова:** штучна шкіра, синтетична шкіра, поліефірні волокна, поліамідні волокна, поліефірні волокна, віскозні волокна, поліефір уретан, полівінілхлорид, пластифікатор.*

Шегинский О.В., Симчук С.Е. Исследования факторов, которые влияют на формирование ассортимента новых синтетических кож. В условиях коренных изменений взглядов ведущих стран мира на пути обеспечения безвредного влияния на окружающую среду и людей, необходимы современные подходы для создания новых видов кож. Поэтому разработка новых кож с применением экологически чистых, энергосохранных технологий на сегодня является весьма актуальной проблемой.

***Ключевые слова:** искусственная кожа, синтетическая кожа, полиэфирные волокна, полиамидные волокна, полиэфирные волокна, вискозные волокна, полиэфир уретан, поливинилхлорид, пластификатор.*

Sheginskiy O., Symchuk S. Researches of factors, that influence on forming of assortment of new synthetic skins. In a radical change attitudes of leading countries in harmless ways of ensuring the impact on the environment and people need modern approaches to create new types of leather. Therefore, development of new skin using non-polluting, energy-saving technology is now the most urgent problem.

***Keywords:** artificial leather, synthetic leather, polyester fibers, polyamide fibers, polyester fibers, viscose fiber, polyester urethane, polyvinyl chloride, plasticizer.*

Постановка проблеми у загальному вигляді і її зв'язок з важливими науковими та практичними завданнями. Проаналізувавши розвиток науки та технології у галузі створення синтетичних шкір та прийнявши до уваги принципи сучасної науково-технічної класифікації синтетичних шкір, можна виділити основні підходи до отримання синтетичних шкір нового асортименту:

- застосування нової та модифікація (фізична і хімічна) відомої волокнистої основи;
- використання нових способів отримання, різних методів формування та обробки синтетичних шкір;
- використання модифікованих полімерних композицій.

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. Ціллю статті є аналіз чинників, які впливають на формування сучасного асортименту синтетичних шкір. 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.

Викладення основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів. Важливим складовим компонентом синтетичних шкір є саме основа (тканина, трикотаж, неткане полотно), яка визначає комплекс їх фізико-механічних, еласто-пластичних та інших властивостей [1]. Більшість синтетичних шкір мають основу з тканин. Найчастіше використовують бавовняні тканини: бязь, дво- і тришарову кирзу, молескін, АСТ-28 [2]. Бавовняні тканини забезпечують високу адгезію покриття до основи, міцність, зносостійкість і малу усадку. Аналізуючи сучасний світовий асортимент синтетичних шкір, слід відмітити використання світовими виробниками саме бавовняних тканин для забезпечення високих гігієнічних властивостей синтетичних шкір. В якості основи також використовують трикотажні полотна різних переплетень, виготовлені з бавовняної пряжі, віскозних і синтетичних волокон. Однак при високих показниках розтяжності й пружності трикотаж є недостатньо формостійким [3]. Використовуючи різні за своєю природою волокна, можна створювати широкий асортимент основ з необхідними властивостями для синтетичних

шкір. В якості основ також використовують неткані полотна (клейові, прошивні та голкопробивні). Тому модифікація вже існуючих відомих волокнистих основ та застосування нових волокнистих основ знаходяться у полі зору дослідників, що займаються проблемами галузі синтетичних шкір [2, 5-7, 20].

Створювався асортимент синтетичних шкір загального призначення на льняній тканинній основі різних рисунків і переплетень [7]. Виготовлялися дослідні партії шкір на тканинах типу парусини. На вивороті тканини прямим і переносним способами наносилося полівінілхлоридне покриття [7]. Використання ворсованих тканин дозволило набути синтетичній шкірі певних гігієнічних властивостей [2], оскільки покриття наносилося на ворсований бік тканини, а ворсинки, наскрізь пронизуючи покриття, пропускали вологу.

Для синтетичних шкір з поліуретановим покриттям дещо змінювали технологічну схему, використовуючи основу з тонких поліпропіленових філаментних волокон (0,2 – 0,3 мм). Така основа не надавала особливої міцності синтетичній шкірі, але істотно підвищувала м'якість і драпірування, надаючи шкіроподібного вигляду.

Необхідно зазначити, що ще у 70-х роках уже минулого століття проводилися дослідження [5] із створення синтетичних шкір на основі волокнистих матеріалів, які вважалися найбільш перспективними. Внаслідок цього було розроблено шкіру на волокнистій основі для рантів взуття, верху літнього взуття, шкіргалантерейних виробів [5, 16-17]. В якості волокнистої основи використовували полотнопрошивні неткані полотна. Багаторічні дослідження [5, 6] показали, що найкращі характеристики притаманні нетканам полотнам з хаотичним (просторовим) розміщенням волокон. У цьому випадку виникає рухома волокниста система, підвищується опір розшаруванню при багаторазових згинаннях. Для одержання волокнистих полотен використовували процес голкопробивання, оскільки при такому способі перерозподілу волокон і наступній усадці системи можна було отримати волокнистий, високоміцний матеріал з достатньою рухомістю структурних елементів, з високим ступенем анізотропності [5]. Для формування нетканих волокнистих основ застосовують різні види волокон: поліефірні волокна, суміш поліамідних і поліефірних волокон, суміш поліамідних і віскозних волокон тощо. Для покращення гігієнічних властивостей (вологопоглинання і вологовіддачі) під час виготовлення основи використовували добавки гідрофільних волокон (колагенових, віскозних та інших) [8]. Для основ колагенові волокна застосовували у сумішах, склад яких такий: колагенові – поліамідні волокна (50% – 50%), колагенові – поліамідні волокна (80% – 20%),

колагенові – бавовняні волокна (20% – 80%), колагенові – бавовняні волокна (40% – 60%), колагенові – поліефірні волокна (80% – 20%), колагенові – поліпропіленові волокна (50% – 50%).

Іншим підходом для створення нової синтетичної шкіри є використання нових способів отримання, різних методів формування та обробки, і як наслідок – видозмінення технологічних процесів виробництва.

Способи виробництва синтетичних шкір розрізняються залежно від методів нанесення полімерних покриттів: прямий, переносний, коагуляції. Нанесення полімерного покриття прямим способом полягає у накладанні його на основу синтетичної шкіри. Перевагою цього способу виробництва є можливість використання рецептур різного складу для шарів покриття [3, 4]. Отримання покриттів із розчинів, дисперсій і пластизолів за допомогою ракельної (ножової) системи займає провідне місце у промисловості синтетичних шкір. Така система нанесення покриттів дозволяє при відповідному підборі геометрії ножа і режимів процесу наносити покриття тонким шаром (30 – 50 мкм і менше), використовуючи для цього висококонцентровані маси. Сутність переносного способу полягає у нанесенні полімерного покриття на допоміжну підкладку, яка є несучим транспортером, після чого на утворене покриття накладають основу. Застосування переносного способу дозволило виробляти м'яку синтетичну шкіру за рахунок використання тканин, якій не можна було обробляти способом прямого нанесення [4].

Впровадження радіаційно-хімічного методу у виробництві синтетичних шкір [9] дозволило здійснити розробку нового асортименту синтетичних шкір технічного призначення.

Найпоширенішими є двошарові синтетичні шкіри на волокнистій основі. Вони мають значне видовження під час розривання у поперечному напрямі (75 -140%) і значно менше у поздовжньому, високу стійкість до багаторазового згинання. До таких синтетичних шкір відноситься СК-8, кларино (Японія), ксиле (ФРГ), джентра (США) та ін. На основі тканин виготовляється м'яка синтетична шкіра і «Тойо Сесіна» (Японія). Тришарові синтетичні шкіри з проміжним шаром з тканини мають менше видовження (12 - 30%), більший опір роздиранню. До них відноситься полькорфам - 216 (Польща), барекс (Чехія).

Для поліпшення зовнішнього вигляду синтетичних шкір використовують різні види оброблень, за рахунок яких розширюється асортимент синтетичних шкір: термічна усадка, просочування, механічне оброблення (тиснення, шліфування), нанесення дублюванням лицьової прозорої плівки [8].

Розроблення технології нанесення обробки дозволила регулювати ступінь блиску поліуретанових покриттів. Так, обробка включала основний і заключний шари оброблення. Основний шар містив поліуретан, пігменти паст „Ділак” і розчинюючу суміш диметилформаміду і етилацетату. Заключний шар містив поліуретан, матувальний агент та розчинюючу суміш, аналогічну основному шару. Варіюючи вміст матувального агенту, регулювали ступінь блиску покриття [12].

Мікропориста структура покриття формується методом коагуляції - розділення на тверду фазу (полімер) і рідку (розчинник з не розчинником) під час промивання водою. Після висушування на місцях рідкої фази формуються сполучені між собою пори. При висушуванні без промивання формується суцільна плівка. При виготовленні синтетичних шкір нижній шар формується переважно з двокомпонентних систем, що забезпечує високу адгезію, еластичність і м'якість покриття, а лицьовий – з однокомпонентних систем [6].

Перспективним підходом, що набув найбільшого поширення при створенні нових синтетичних шкір, є використання нових та модифікованих полімерних композицій. Існує велика кількість робіт, присвячених покращенню окремих властивостей шкір, шляхом введення різних компонентів у полімерну композицію [10, 11, 20]. Однак, основна маса робіт присвячена синтетичним шкірам з полімерним покриттям із полівінілхлориду.

Для підвищення міцності скріплення плівкового покриття з основою синтетичної шкіри композиція на основі нітроцелюлози додатково містила рафінат адсорбційної очистки нафтового дистилату з показником заломлення 1,49–1,52 при температурі 20°C [10]. Однак потрібно зауважити, що нітроцелюлоза, яка використовувалася для покриттів з 19 ст., має недостатню стійкість до динамічних навантажень, а через велику займистість та з появою вінілових та інших полімерів, нітроцелюлоза втратила своє призначення [11].

Застосування поліамідів у промисловому виробництві синтетичних шкір обмежено через жорсткість, обумовлену значною міжмолекулярною взаємодією [12], недостатню стійкість до згинання, а також здатність гліцерину мігрувати з поверхні синтетичної шкіри, але для зниження жорсткості та підвищення стійкості до багаторазового згинання як пластифікатор до полімерної композиції, що містила спирторозчинний поліамід, етиловий спирт, воду, наповнювач, додавали суміш лаурилового спирту і гексаметилолмеламіну у молярному співвідношенні 6:1 і додатково бензойну кислоту та поверхнево-активну речовину – продукт оксиетилювання первинних спиртів фракції C₁₆ = C₁₈ оксидом етилену.

До рецептур синтетичних м'яких шкір, як плівкоутворювачі використовуються синтетичні каучуки, для досягнення шкіроподібного дотику, тобто зменшення коефіцієнту тертя, вводили наповнювачі [3, 19]. Найкращі результати для використання наповнювачів дали газова і біла сажі. Встановлено, що введення 40 мас.ч. газової сажі на 100 мас.ч. каучука СКН-40 дозволяє знизити коефіцієнт тертя на 40%.

З метою підвищення термостабільності та кольоростійкості до складу полімерної композиції на основі полівінілхлориду додавали модифікуючу добавку – синтетичну камфору [13].

Для підвищення міцності зв'язку з текстильним матеріалом полімерна композиція (полівінілхлорид, складноестерний пластифікатор, металовмісний термостабілізатор, пігмент) містила в якості модифікатора полікапроамід і додатково епоксидну смолу і дифенілолпропан.

Велике значення для синтетичних шкір має збереження еластичності та захисних властивостей їх у процесі експлуатації. З цією метою пластифікують полівінілхлорид синтетичними каучуками, що дає можливість отримувати системи зі значно меншим зниженням міцності вихідного полімеру. Однак слід враховувати токсичність таких мономерів, як акрилонітрил, дивініл, хлоропрен, стирол, метилметакрилат та ін. [20]

Для підвищення морозостійкості синтетичної шкіри до композиції, що включала суспензійний полівінілхлорид, ді-2-етилгексилфталат, ді-2-етилгексилсебацінат, стеаринову кислоту, силікат свинцю та стеарат кальцію було запропоновано ввести модифікуючу добавку - асфальтосмоло-парафін. Для поліпшення переробки, фізико-механічних та експлуатаційних властивостей в якості стабілізатора до полімерної композиції вводили евтектичну суміш із ацетатів натрію, калію, кальцію і нітрату калію з температурою плавлення 180°C.

Для підвищення міцності, формостійкості, кольоростійкості, термостабільності й стійкості до світлотеплового старіння до складу полімерної композиції, на основі суспензійного полівінілхлориду, що включала ді-2-етилгексилфталат, ді-2-етилгексилфеніл фосфат, стабілізатор і пігмент вводили стабілізуючу суміш, що містила компоненти групи А (суміш дибутилового ефіру етиленпропіленглікольадипінату і стеарату цинку у співвідношенні 2:1) і Б (алюмосилікат натрію і сульфоцирконат (1:1) [19].

Значною проблемою у галузі синтетичних шкір було і залишається використання розчинників, що потребують додаткового обладнання та витрат. Нині у зв'язку з посиленням екологічних вимог до промислового виробництва

розчини каучуків в технології виготовлення синтетичних шкір все помітніше витісняються водними дисперсіями – латексами. Тим не менше на сьогодні асортимент синтетичних шкір, що отримуються шляхом переробки розчинів натурального і синтетичних каучуків, досить великий [14, 19]. Щоб відійти від використання органічних розчинників під час виробництва тентових матеріалів з полівінілхлоридним покриттям був розроблений склад лицьового полімерного покриття на основі пластифікованого полівінілхлориду, що містив сечовину. З метою виключення органічних розчинників з виробництва поліуретанових синтетичних шкір у промисловості США був використаний спосіб радіаційної полімеризації поліуретанових композицій на основі ненасичених олігомерних систем при формуванні лицьових покриттів, які затвердівають під дією електронів або ультрафіолетового (УФ) опромінення. Як джерело УФ опромінення застосовували каскад ртутних ламп потужністю 200-300 Вт кожна. Для полімеризації під дією електронів застосовували скануючий пучок електронів з високою енергією (більше 250 кВт) або лінійний пучок із значно меншою енергією. Для радіаційно-затверджуваних поліуретанових покриттів були розроблені олігомери на основі складних естерів, що містять ізоціанатні й гідроксиетилакрилатні групи.

Як свідчить аналіз наведених вище рецептур, на токсичність складових компонентів не звертали достатньої уваги як при виробництві синтетичних шкір, так і при дослідженнях. Проводилася оцінка ефективності ряду дослідних зразків малотоксичних комплексних стабілізаторів на основі кальцій-цинкових солей синтетичних жирних кислот. Дані стабілізатори застосовувалися у рецептурах шкір для оббивки, замість токсичних сполук свинцю та кадмію. Однак при проведенні виробничих досліджень стабілізаторів було виявлено низку недоліків, а саме погіршувалися фізико-механічні властивості шкір.

Висновки. Основними науковими напрямками в галузі розробки синтетичних шкір є модифікація їх складових (полімерного покриття та волокнистої основи) з метою створення нових товарів без істотної зміни технології їх виробництва, що поширює і створює нові галузі їхнього застосування. Головним практичним напрямом в галузі розроблення синтетичних шкір є покращення їх властивостей за рахунок використання нових видів основ та застосуванням водних розчинів поліуретану, що робить можливим безпечність виробництва, утилізацію відходів. Що пов'язано, на нашу думку, з необхідністю врахування при виробництві зростаючих культурних і естетичних потреб споживача, які диктують безперервне

поширення і оновлення асортименту, значною мірою, за рахунок нових методів одержання синтетичних шкір з покращеними споживними властивостями для виготовлення деталей верху взуття, оббивки меблів, сидінь транспортних засобів та інших матеріалів технічного призначення.

Література

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. Искусственные кожи для одежды / [Алексеев В.И., Бернштейн М.Х., Михайлов В.А. и др.]. – М.: Легкая индустрия, 1970, -176 с.
3. Материаловедение изделий из кожи / [Зурабян К.М. и др.]. –М.: Легпромбытиздат, 1988.– 416 с.
4. Искусственные кожи / пер. Б.Я.Краснова; под ред. С.Л.Полинского –М.: Легкая индустрия, 1973. –152 с.
5. Пахомова Н.Г. Нетканые полотна в производстве искусственных материалов обувного назначения / Пахомова Н.Г., Романенко Н.Ф. // Кожевенно–обувная промышленность. –1991. – №9.– с.14–15.
6. Левинская Е.К. Исследование эффектов армирования и дублирования иглопробивных нетканых полотен / Широкова З.Ф., Овеченко Н.Г. // Всесоюзный научно–исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи (ВНИИПИК). Кожевенно–обувная пром–сть. – 1989.– №10.– с.54 – 55.
7. Пахомова И.П. Оптимизация процесса шпредиования волокнистой основы ПВХ–композицией / Пахомова И.П., Макаревич Л.Н., Штерн И.А.. // Кожевенно–обувная пром–сть. – 1989. – №8.– с.52 – 55.
8. Хохлова Т.А. Об использовании льняных тканей при изготовлении искусственной кожи для кожгалантерейных изделий / Хохлова Т.А., Кузнецова М.Г., Козлов С.Н.//тез. докл. Междунар. науч.– техн. конф. «Актуальные проблемы науки, техники и экономики легкой промышленности». – Москва, 19–21 апр.2000. –2000. –с.135.
9. Промышленность искусственной кожи. Производство искусственных кож на нетканых волокнистых основах / [Алексеев В.И. и др.]. – М.: ЦНИИИТЭИлегпром, 1977. – 32 с.
10. Анисеева И.И. Опыт внедрения радиационно–химической технологии в промышленности искусственных кож / Анисеева И.И., Колесников А.А., Кодочигов В.Г. // Кожевенно–обувная промышленность. – 1991.– №9.– с.43 – 46.
11. Змиевский П.К., Сальников Д.Д., Костин Н.И. и др. „Композиция для получения искусственной кожи”, Авт. свид. № 1439113, 1988.
12. Ильин С.Н., Мухамедьяров А.М., Фишкин Б.П. Экономика производства мягких искусственных кож за рубежом. – М.: Легкая индустрия, 1973.–92с.
13. Анурова Т.А., Саутин Б.В., Тумаркина И.Д., Головкина Л.Ф. Искусственная кожа на основе модифицированного полиамида. –М.: Легкая и пищевая пр–ть, 1982. –32с.
14. А.с. 1509375 СССР. МКИ С 08 L 27/06, С 08 К 5/07, 5/57. Полимерная композиция / Г.А. Заламаева, С.В. Пичугина, А.П. Савельев и др.//Открытия. Изобретения.1989. № 35.(КОП 7'90,с.38).

15. Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. Андрианова Г.П. и др. М.: Легпромбытиздат, 1990. 2ч.–384с.

16. 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 напрямок) (листопад 2005). – Луцьк: ННВ ЛДТУ, 2005. – С.56–57.

17. 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 напрямок) (жовтень 2007). – Луцьк: ННВ ЛДТУ, 2007. - С. 221-222.

18. Шегинський О.В. Проблеми формування ринку шкіри в Україні / О.В. Шегинський, А.В. Дзюбинський // Товарознавчий вісник. - №2.- 2010. – С. 23-30.

19. Галько С.В. Товарознавча оцінка споживних властивостей нової штучної шкіри: дис. кандидата технічних наук / Світлана Володимирівна Галько. – К., 2005.- 135с.

20. Шегинський О.В. Товарознавча оцінка синтетичної шкіри на основі поліуретану : дис. Кандидата технічних наук / О.В. Шегинський. – Л.: 2010. – 145 с.

Стаття поступила в редакцію 21.01.2014 року