

ВЛИЯНИЕ КРАТНОСТИ ВСПЕНИВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ И ТОЛЩИНЫ НАНЕСЕННОГО СЛОЯ НА ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА ИСКУССТВЕННЫХ КОЖ

INFLUENCE OF FOAMING RATE OF POLYURETHANE COMPOSITION AND THICKNESS OF APPLIED LAYER ON CONSUMER PROPERTIES OF ARTIFICIAL LEATHER

Н.Н. ЯСИНСКАЯ, Ю.И. МАРУЩАК, Н.В. СКОБОВА

N.N. YASINSKAYA, YU.I. MARUSHCHAK, N.V. SKOBOVA

(Витебский государственный технологический университет, Беларусь)

(Vitebsk State Technological University, Belarus)

E-mail: yasinskaynn@rambler.ru, tonk.00@mail.ru, skobova-nv@mail.ru

В работе представлены результаты исследования влияния кратности вспенивания полиуретановой композиции и величины зазора в зоне нанесения покрытия на тканую основу на глубину пропитки и потребительские свойства искусственных кож. Установлено, что при кратности $\beta_{n3}=2,5$ повышается однородность полиуретановой композиции, преобладают пузырьки меньших радиусов (99...170 мкм), динамическая вязкость увеличивается до 436 мПа·с, а плотность пены уменьшается. Полученные теоретико-экспериментальные зависимости и 3D модели позволили сделать вывод, что с увеличением кратности вспенивания и величины зазора между опорным валом и шабером увеличиваются показатели паро- и воздухопроницаемости, жесткости материала по основе и по утку, при этом стойкость к истиранию готового материала снижается. Повышение кратности вспенивания композиции приводит к увеличению толщины готового полимерного покрытия вследствие меньшей глубины проникновения жидкости в текстильный материал. Свойства полиуретановой композиции (дисперсность, кратность) и величину зазора между опорным валом и шабером при формировании полимерного покрытия необходимо соотносить с конечным назначением готового материала и требованиями потребителя и заказчика.

The paper presents the study results of the influence of polyurethane composition foaming ratio and the size of the gap in the application zone on a woven base on the depth of impregnation and consumer properties of artificial leather. It has been established that with a multiplicity of $\beta_{n3} = 2,5$, the homogeneity of the polyurethane composition increases, bubbles of smaller radii (99-170 μm) predominate, dynamic viscosity increases to 436 mPa s, and foam density decreases.

The obtained theoretical-experimental dependencies and 3D models allowed us to conclude that with an increase in the foaming ratio and the gap between the support shaft and the scraper, the indicators of vapor and air permeability, and the rigidity of the material along the warp and weft increase, while the abrasion resistance of the finished material decreases. Increasing the foaming ratio of the composition leads to an increase in the thickness of the finished polymer coating due to a smaller depth of liquid penetration into the textile material. The properties

of the polyurethane composition (dispersion, multiplicity) and the size of the gap between the support shaft and the scraper when forming a polymer coating must be correlated with the final purpose of the finished material and the requirements of the consumer and customer.

Ключевые слова: кратность вспенивания, полиуретановая композиция, искусственные кожи, микропористое покрытие, глубина пропитки.

Keywords: foaming ratio, polyurethane composition, artificial leather, microporous coating, impregnation depth.

Введение

В последнее время широкое распространение получило производство многослойных текстильных материалов, большой ассортимент которых представлен искусственными кожами (далее – ИК). Такие материалы используются в различных отраслях промышленности, в основном это технические, обувные и материалы одежного назначения. ИК различают по строению (одно- и многослойные), структуре (пористые, монолитные, пористо-монолитные) и виду применяемого для их изготовления полимера (полиуретаны (ПУ) и полиэфируретаны (ПЭУ), поливинилхлорид (ПВХ), полиамиды (ПА), нитроцеллюлоза (НЦ), каучуки и др.) [1].

Большинство искусственных кож обладает очень низкой паропроницаемостью, вызванной малой скоростью диффузии паров воды, т. к. на поверхности образуется сплошная полимерная пленка [1]. Гигиенические показатели изделий из таких материалов должны обеспечивать в пододежном пространстве микроклимат для нормального функционирования организма человека и быть для него безвредны.

В настоящее время технологии производства искусственных кож совершенствуются и все большую популярность приобретает группа материалов на основе полиуретанов – экокожи с микропористым полиуретановым покрытием [2, 3], напоминающие по своему виду натуральную кожу, в наибольшей степени приближающиеся к ней по комплексу показателей гигиенических свойств и обеспечивающие максимальный комфорт при их использовании в качестве материалов для производства одежды второго слоя. Термин «экокожа» все чаще встречается в описании современных материалов и изделий в интернет-изданиях и научных публикациях. Однако специалисты кожевенной индустрии многих стран мира считают некорректным применение терминов «экокожа», «веган-кожа» [4]. Следует отметить, что в белорусском и российском законодательстве также отсутствует понятие «экокожа». В рамках данной работы полученный многослойный материал, а именно ткань с ПУ покрытием, будем называть микропористая искусственная кожа (МИК).

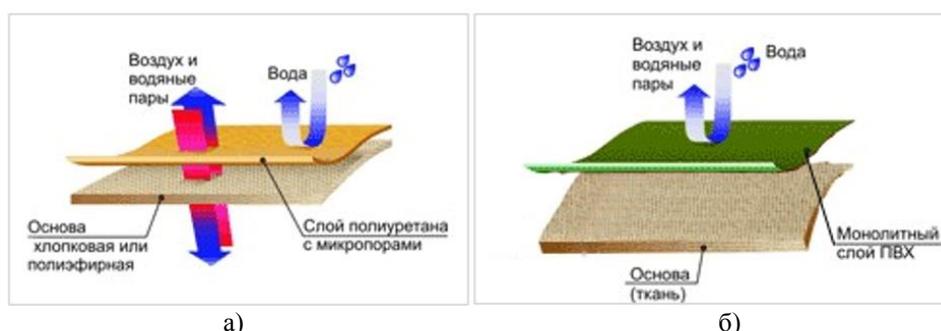


Рис. 1

На рис. 1 представлены схемы материалов с микропористым полиуретановым покрытием (а) и монолитной ПВХ пленкой (б), обладающих разной пропускной способностью.

Наличие монолитной ПВХ пленки в верхнем слое ИК (рис. 1, б) приводит к образованию непроницаемого барьера для воздуха и пара, что является неприемлемым для материалов одежного назначения. Для устранения указанного недостатка возможно применять микропористое полиуретановое покрытие, позволяющее получить «дышащий» материал.

Для получения пористого полимерного покрытия применяют различные методы порообразования [5]: введение химических порообразователей; механическое вспенивание композиций; введение неорганических водорастворимых солей с последующим их удалением путем вымывания из сформированного покрытия.

В работах отечественных и зарубежных ученых [2, 6...9] представлены результаты исследований эксплуатационных свойств искусственных кож с монолитным ПУ и ПВХ покрытием. Однако представляет интерес не только изучение свойств получаемых материалов, необходимо установить влияние параметров технологического процесса получения материалов с микропористым покрытием на их потребительские свойства с целью возможности прогнозирования или управления последними. К таким параметрам можно отнести: кратность вспенивания полиуретановой композиции, глубину пропитки, величину зазора в зоне нанесения, температуру и длительность сушки и т. д. Каждый из перечисленных параметров оказывает существенное влияние на гигиенические и физико-механические свойства получаемого материала.

Цель работы – установить закономерность изменения свойств полиуретановой композиции при различных кратностях вспенивания, а также оценить влияние полученных закономерностей на потребительские свойства микропористых искусственных кож и глубину пропитки текстильной основы полимерной композицией.

Объект и методы исследований

Объектом исследований выбрана искусственная кожа одежного и галантерейного назначения с микропористым полиуретановым покрытием. Материал представляет собой основу – хлопчатобумажную ткань полотняного переплетения поверхностной плотностью 123 г/м² с нанесенным на лицевую поверхность вспененным полиуретановым покрытием. Для покрытия использована полимерная композиция на основе анионной полиуретановой дисперсии с массовой долей сухого вещества 40%, составленная из компонентов АО «Пигмент» (г. Тамбов, Россия).

Перед нанесением полимерная композиция подвергается механическому вспениванию до необходимой кратности.

Нанесение полиуретанового покрытия осуществлялось шаберным способом на сушильно-ширильной машине с узлом покрытия ф. «YAMUNA» (Индия) (рис. 2 – схема нанесения покрытия: 1 – ткань-основа; 2 – вспененная композиция ПУ; 3 – шабер; 4 – термокамера; 5 – МИК; 6 – транспортирующий конвейер), который основан на удалении с поверхности ткани избытка полимерной массы при помощи специального ножа (шабера). Размер щели между шабером и опорным валом устанавливался в соответствии с необходимой толщиной полимерного покрытия. После нанесения слоя покрытия производилась сушка и термофиксация. Способ термообработки материала – конвективный.

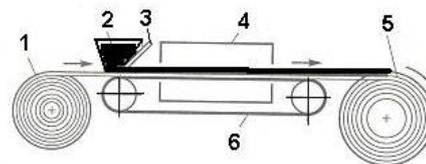


Рис. 2

При нанесении вязких полимерных композиций (пен) происходит частичная пропитка тканого полотна и в результате лучшее сцепление с материалом основы. Глубина пропитки изменяется в определенных пределах: от заполнения межнитяных пространств до внедрения внутрь во-

локон. Например, с увеличением глубины пропитки повышается жесткость готового материала, так как ограничивается подвижность волокнистых структур, возрастает прочность сцепления полимерного покрытия с основой [10]. В силу того, что проникновение применяемой пропитывающей композиции вглубь капилляров, имеющих в волокнах, незначительно, для практических целей большое значение имеют закономерности глубины пропитки полиуретановой композицией пространств между волокнами или нитями текстильного материала. Глубина пропитки определялась по микрофотографиям поперечных срезов исследуемых образцов, полученным с применением исследовательского микроскопа Альтами МЕТ5 при увеличении 400х.

С помощью динамического миксера полиуретановая композиция вспенивалась до кратностей (отношение объема пены к объему раствора, использованного на ее образование): $\beta_{п1}=1,5$, $\beta_{п2}=2,0$, $\beta_{п3}=2,5$. В качестве контрольного образца принята полиуретановая композиция без вспенивания ($\beta_{п0}=1$).

Реологические исследования полученной пены проводили с использованием ротационного вискозиметра RM100 PLUS Lamy Rheology при скорости сдвига 500 с^{-1} . Температура измерений $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Погрешность измерения $\pm 1\%$.

Для оценки точности определения дисперсного состава вспененной композиции методом микроскопии проводили четырехкратное фотографирование трех проб пены каждой кратности, подсчитывали количество и размер дисперсной фазы. Микрофотографии получены с применением исследовательского микроскопа Альтами МЕТ5 при увеличении 400х.

Для построения гистограмм распределения пузырьков по радиусу выбирали оптимальное число интервалов группирования экспериментальных данных [11].

Воздухопроницаемость ($\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$) полученного материала имеет диапазон изменения, близкий к плотным текстильным материалам (плащевые и курточные ткани), и определяется по методике по ГОСТ

12088-77 «Материалы текстильные и изделия из них. Метод определения воздухопроницаемости» [3].

Для исследования паропроницаемости материалов выбран гравиметрический метод, реализованный с помощью испытательного комплекта «Sampler 2000», прилагающегося к анализатору влажности «Radwag» М-50. Температура в камере прибора контролируется в течение всего опыта и составляет 40°C . Время испытания – 1 час. Коэффициент паропроницаемости (B_n , $\text{г/ч} \cdot \text{м}^2$) определяется расчетным методом по формуле:

$$B_n = \frac{m}{S \cdot t} \quad (1)$$

где m – масса водяных паров, прошедшая через пробу материала, г; S – площадь образца материала, м^2 ; t – время испытания, ч.

Устойчивость к истиранию проводили на приборе ДИТ-М и оценивали количеством циклов, которые выдерживает образец до визуального разрушения полимерного покрытия. Испытывали материалы при скорости вращения головки прибора 100 об/мин.

Жесткость тканей с покрытием определяли на приборе ПЖУ-12М, погрешность нагружения которого составляет не более 1%. При проведении измерений руководствовались ГОСТ 8977-74, который распространяется на искусственные и синтетические кожи.

Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлены микрофотографии контрольного образца и вспененных композиций различной кратности при нижнем свете.

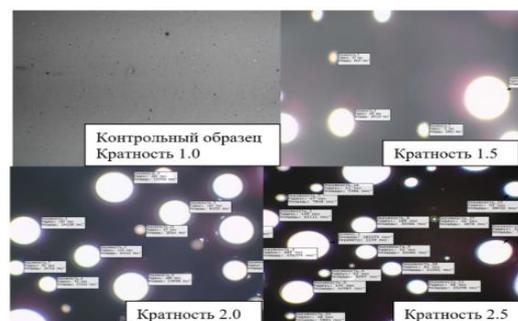


Рис. 3

На рис. 4 представлены гистограммы распределения пузырьков воздуха по раз-

мерам (мкм) в полиуретановой композиции после вспенивания ($\beta_{п1}=1,5$, $\beta_{п2}=2,0$, $\beta_{п3}=2,5$).

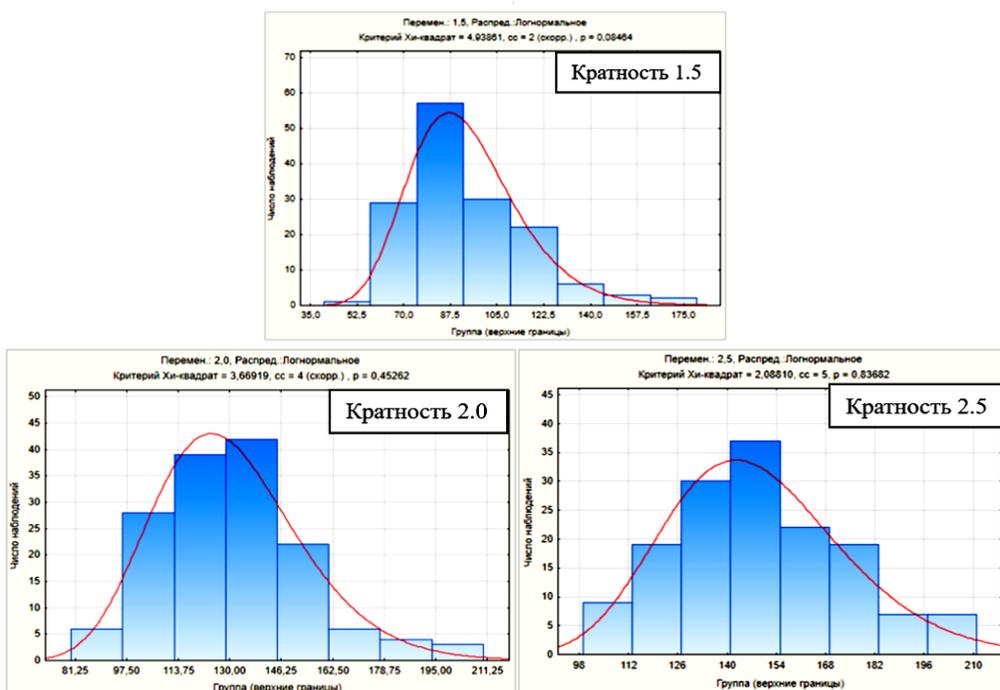


Рис. 4

По виду гистограмм (рис. 4) можно предположить, что результаты распределения пузырьков по радиусам подчиняются логнормальному закону распределения,

что подтверждается расчетными значениями критерия Пирсона.

В табл. 1 представлены свойства вспененной полиуретановой композиции.

Т а б л и ц а 1

Кратность вспенивания	Плотность композиции, г/см ³	Динамическая вязкость композиции, мПа·с	Средний радиус пузырьков воздуха, мкм	Радиус пузырьков наиболее многочисленной группы, мкм
1,0	0,95	239	-	-
1,5	0,81	295	94,8	75-88
2,0	0,49	341	130,4	130-146
2,5	0,39	436	150	140-154

С повышением кратности пены плотность композиции уменьшается, а вязкость возрастает, увеличивается количество и средний радиус пузырьков воздуха. При достижении кратности $\beta_{п3}=2,5$ повышается однородность композиции, наиболее многочисленной становится группа пузырьков радиусов 140-154 мкм, что позволит улучшить показатели воздухо- и паропроницаемости МИК.

Для исследования влияния свойств вспененной полиуретановой композиции и величины зазора между опорным валом и

шабером на потребительские свойства готового материала и глубину пропитки проведен эксперимент по матрице Коно с двумя повторностями серии опытов. Для определения количества опытов проводили пробную серию дублирующих опытов. Результаты экспериментов обрабатывали статистическими методами и определяли минимально необходимое количество повторов [12]. Интервалы и уровни варьирования входных факторов представлены в табл. 2.

Факторы	Нижний уровень (-1)	Основной уровень (0)	Верхний уровень (+1)	Интервал варьирования
Кратность вспенивания полиуретановой композиции β_{II}	1,5	2	2,5	0,5
Величина зазора между опорным валом и шабером h , мм	0,35	0,5	0,7	0,2

Выходными параметрами выбраны основные потребительские свойства МИК [3]: паропроницаемость, воздухопроницаемость, стойкость лицевого покрытия к истиранию, жесткость по основе и по утку. Разрывные характеристики материала не оценивались, так как механическую прочность готовому продукту обеспечивает ткань-основа.

В результате обработки экспериментальных данных в программе Statistica for Windows получены теоретико-экспериментальные зависимости выходных параметров от параметров технологического процесса нанесения. Достоверность моделей подтверждается рассчитанным значением

коэффициента детерминации ($R^2 > 0.9$). По полученным моделям построены 3D образы зависимости потребительских свойств МИК и глубины пропитки текстильной основы полиуретановой композицией от технологических режимов получения (рис. 5 – зависимость потребительских свойств МИК от кратности вспенивания и величины зазора в зоне нанесения покрытия: а – паропроницаемость; б – воздухопроницаемость; в – жесткость по основе; г – жесткость по утку; д – стойкость к истиранию; е – глубина пропитки).

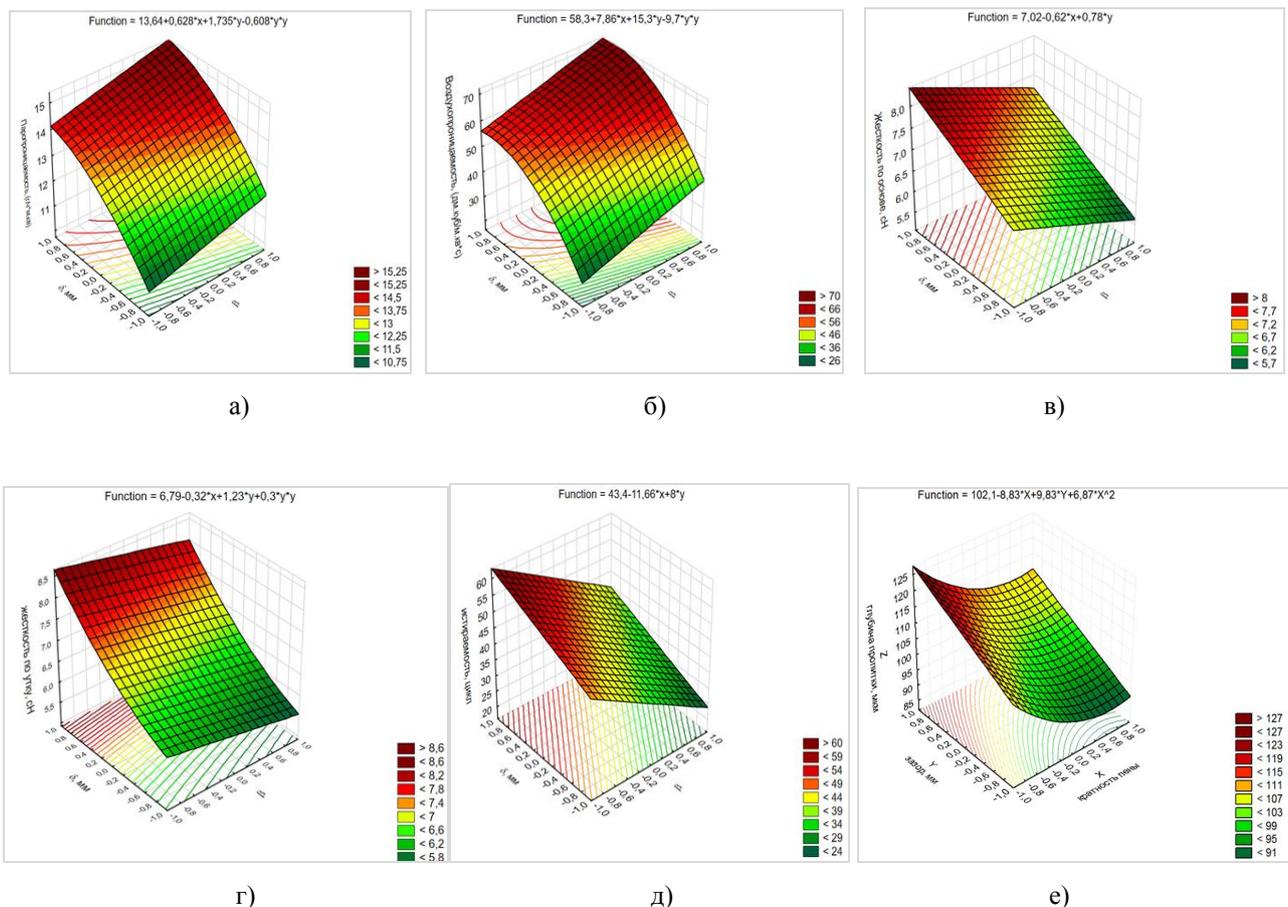


Рис. 5

Анализируя поверхности отклика, можно сделать вывод, что наиболее влияющим на потребительские свойства материала фактором является зазор между опорным валом и шабером. С увеличением кратности пены и величины зазора уменьшается объем жидкости в наносимой композиции, что приводит к увеличению жесткости материала по основе и по утку, повышению его паро- и воздухопроницаемости. Рост дисперсности композиции приводит к снижению стойкости к истиранию готового материала. В свою очередь, увеличение зазора в зоне нанесения покрытия оказывает положительный эффект на показатель стойкости к истиранию, он достигает максимального значения.

Для пошива изделий одежного назначения, требующих хороших показателей паро- и воздухопроницаемости, при формировании композиционного текстильного материала необходимо вспенивать полиуретановую композицию до кратности не менее 2,5, устанавливать зазор в зоне нанесения 0,5 мм и более. При формировании материалов галантерейного назначения, требующих повышенной жесткости вдоль основы и утка, рекомендуется кратность вспенивания полиуретановой композиции задавать в интервале 2...2,5 и зазор – не более 0,5 мм. В процессах швейного производства при настиле жесткий материал меньше тянется, не дает заминов и перекосов, благодаря чему обеспечивается большая точность выкраиваемых деталей.

Глубина и равномерность распределения полимерной композиции в материале зависит как от плотности и особенностей структуры волокнистой основы, так и от физико-механических свойств пропитываемой композиции. Основным фактором, определяющим глубину и равномерность пропитывания, является вязкость композиции. Анализ полученной зависимости глубины пропитки от величины зазора между опорным валом и шабером (рис. 5, е) позволил установить, что повышение кратности вспенивания композиции до $\beta_{пз}=2,5$ приводит к формированию в готовом материале полимерного покрытия с большей толщиной. Пена имеет большую

вязкость, не проникает глубоко в межнитевые пространства, и полимерное покрытие образуется на поверхности тканого материала.

Для получения материалов с повышенной формоустойчивостью и жесткостью необходимо обеспечить большую глубину пропитки, для этого кратность вспенивания задается минимальной $\beta_{п1}=1,5$, величина зазора – максимальной 0,7 мм.

Свойства полиуретановой композиции (дисперсность, кратность вспенивания) и величину зазора между опорным валом и шабером при формировании полимерного покрытия необходимо соотносить с конечным назначением готового материала и требованиями потребителя и заказчика.

В Ы В О Д Ы

1. Распределение пузырьков воздуха по размеру в полимерной композиции, вспененной до различных кратностей (1,5, 2,0, 2,5), подчиняется логнормальному закону. С увеличением кратности вспенивания композиции увеличивается средний радиус пузырьков воздуха, при этом снижается их количество. При достижении кратности $\beta_{пз}=2,5$ повышается однородность композиции, преобладают пузырьки больших радиусов (140-154 мкм), что позволит получить микропористые искусственные кожи с лучшими показателями воздухопроницаемости и паропроницаемости.

2. Установлено, что при вспенивании полиуретановой композиции до кратности $\beta_{пз}=2,5$ динамическая вязкость увеличивается до 436 мПа·с. Плотность пены уменьшается с увеличением вязкости композиции.

3. Получены теоретико-экспериментальные зависимости потребительских свойств микропористой искусственной кожи и глубины пропитки текстильной основы от свойств полимерной композиции и технологических режимов ее получения, по которым построены 3D модели. С увеличением кратности вспенивания и величины зазора между опорным валом и шабером увеличиваются показатели паро- и воздухопроницаемости, жесткости материала по основе и по утку, при этом стой-

кость к истиранию готового материала снижается. Повышение кратности вспенивания композиции приводит к увеличению толщины полимерного покрытия вследствие меньшей глубины проникновения жидкости в текстильный материал.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианова Г.П., Полякова К.А., Матвеев Ю.М. Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. В 2 ч. Ч. 2. Технологические процессы производства полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. М., 2008. 446 с.

2. Бекашева А.С. Характеристики и свойства экокожи – материала, имитирующего натуральную кожу // Вестник Казанского технологического университета. 2015. №16. С. 134...136.

3. Марущак Ю.И., Ясинская Н.Н., Петюль И.А. Разработка номенклатуры показателей качества и оценка свойств экокож // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2023. №2 (404). С. 103...111.

4. Гордиенко И.М., Андрунакиевич А.Г. Об использовании термина «кожа» применительно к различным материалам // Товароведение, технология и экспертиза: инновационные решения и перспективы развития: матер. II науч.-практ. конф. М., 2021. С. 77...82.

5. Бокова Е.С., Андрианова Г.П. Полиуретаны в производстве искусственных и синтетических кож // Полиуретановые технологии. 2008. №4 (17).

6. Zhang Y., Zhang Q. Mechanical properties of polyvinylchloride-coated fabrics processed with Pre-contraint (R) technology // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2012. 31(23). С. 1670...1684.

7. Ambroziak A. Mechanical Properties of Polyester Coated Fabric Subjected to Biaxial Loading // Journal of Materials in Civil Engineering. 2015. 27(11).

8. Zhang Y., Zhang Q. Mechanical properties of PTFE coated fabrics // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2010. 29(24). С. 3624...3630.

9. Potočić Matković V.M., Skenderi Z. Mechanical Properties of Polyurethane Coated Knitted Fabrics // Fibres and Textiles in Eastern Europe. 2013. 100(4). С. 86...91.

10. Павутницкий В.В. Развитие теории и практики получения и применения низкократных пен в технологических процессах текстильного производства: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. СПб., 2004. 44 с.

11. Р 50.1.033-2001. Рекомендации по стандартизации. Прикладная статистика. Правила проверки согласия опытного распределения с теоретическим. Ч. I. М., 2002. 87 с.

12. Бойко А.Ф., Кудеников Е.Ю. Точный метод расчета необходимого количества повторных опытов // Вестник Белгородского государственного

технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 8. С. 128...132.

REFERENCES

1. Andrianova G.P., Polyakova K.A., Matveev Yu.M. Technology for processing plastics and elastomers in the production of polymer film materials and artificial leather. Part 2. Technological processes for the production of polymer film materials and artificial leather. Moscow, 2008. 446 p.

2. Bekasheva A.S. Characteristics and properties of eco-leather - a material that imitates natural leather // Bulletin of the Kazan Technological University. 2015. No. 16. P.134...136.

3. Marushchak Yu.I., Yasinskaya N.N., Petyul I.A. Development of quality indicators nomenclature and evaluation of eco-leather properties // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2023. No. 2 (404). P. 103...111.

4. Gordienko I.M., Andrunakievich A.G. On the use of the term "leather" in relation to various materials // Commodity science, technology and expertise: innovative solutions and development prospects: materials of the II scientific and practical conference. Moscow, 2021. P. 77...82.

5. Bokova E.S., Andrianova G.P. Polyurethanes in the production of artificial and synthetic leather // Journal of Polyurethane Technologies. 2008. No. 4 (17).

6. Zhang Y., Zhang Q. Mechanical properties of polyvinylchloride-coated fabrics processed with Pre-contraint (R) technology // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2012. 31(23). С. 1670...1684.

7. Ambroziak A. Mechanical Properties of Polyester Coated Fabric Subjected to Biaxial Loading / Journal of Materials in Civil Engineering. 2015. 27(11).

8. Zhang Y., Zhang Q. Mechanical properties of PTFE coated fabrics // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2010. 29(24). С. 3624...3630.

9. Potočić Matković V.M., Skenderi Z. Mechanical Properties of Polyurethane Coated Knitted Fabrics // Fibres and Textiles in Eastern Europe. 2013. 100(4). С. 86...91.

10. Pavutnitsky V.V. Development of the theory and practice of obtaining and using low-expansion foams in technological processes of textile production: abstract of the dissertation for the scientific degree of Doctor of Technical Sciences. Saint Petersburg, 2004. 44 p.

11. R 50.1.033-2001. Recommendations for standardization. Applied statistics. Rules for checking the agreement of the experimental distribution with the theoretical one. Part I. Moscow. 2002. 87 p.

12. Boyko A.F., Kudenikov E.Yu. An exact method for calculating the required number of repeated experiments // Bulletin of the Belgorod State Technological University named after. V.G. Shukhova. 2016. No. 8. P. 128...132.

Рекомендована кафедрой экологии и химических технологий ВГТУ. Поступила 31.01.24.