

На правах рукописи

Лаврентьев Анатолий Валерьевич

**РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КОЖ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ**

Специальность 05.17.06

Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

МОСКВА – 2014

Работа выполнена в ФБГОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии» на кафедре Технологии полимерных пленочных материалов и искусственной кожи

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Бокова Елена Сергеевна

Официальные
оппоненты: Доктор технических наук, профессор кафедры
"Материаловедения" ФБГОУ ВПО МГУП им. Ивана
Федорова Кондратов Александр Петрович

Кандидат химических наук, профессор, председатель
правления СоюзПромИскож
Козлов Сергей Николаевич

Ведущая организация: ФБГОУ ВПО "Московский государственный университет
тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова"
кафедра химии и технологии переработки пластмасс и
полимерных композитов

Защита состоится « » 2014 г. в ч. на заседании диссертационного
совета Д 212.144.07 при Московском государственном университете дизайна и
технологии по адресу: 117997, Москва ул. Садовническая, д. 33.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского госу-
дарственного университета дизайна и технологии.

Автореферат разослан « » _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета:
кандидат химических наук

Алексян К.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Технология переработки полимеров через растворы является одним из основных способов получения различных по назначению высокопористых материалов и покрытий, таких как разделительные мембраны, носители катализаторов, фильтры, сорбенты, а также синтетические кожи обувного и одежного назначения.

Последняя группа материалов представляет собой многослойные волокнисто–пористые композиты, состоящие из несущей основы, пропитанной полимерным связующим, лицевого и отделочного покрытий.

Согласно традиционной технологии, в качестве основы для производства синтетических кож (СК) используют иглопробивные нетканые полотна, для пропитки и нанесения лицевого слоя – растворы полиэфируретанов (ПЭУ) в диметилформамиде (ДМФА). Структурообразование полимерного связующего в каждом из составляющих элементов многослойного материала осуществляют методом фазового разделения в среде нерастворителя.

Несмотря на несомненный прогресс в области производства синтетических кож, они все еще далеки от своего природного прототипа – натуральной кожи и уступают ей как по морфологии и гетеропорозности, так и по ряду показателей эксплуатационных свойств, прежде всего, гигроскопичности и паропроницаемости.

В связи с этим в настоящее время продолжается поиск альтернативных либо видоизмененных технологий производства СК. Это в равной степени касается инноваций в области разработки нетканых основ, а так же применения новых полимерных связующих.

В первом направлении огромный научный и практический интерес представляет получение нетканых полотен методом электроформования. Эта одна из перспективных технологий настоящего времени, которая позволяет формовать волокна и волокнистые нетканые материалы с широким диапазоном размера пор, от нано- до субмикро- и микроразмерного ряда, из широкого ряда растворов полимеров как в органических растворителях, так и в воде.

Вместе с этим постоянно развивается и совершенствуется химия растворов полимеров, предлагая новый ассортимент отечественных полиэфируретанов для получения синтетических материалов.

Исходя из выше сказанного, актуальность настоящей работы определяется необходимостью разработки технологии производства конкурентоспособных синтетических кож с использованием нетканых основ, полученных методом электроформования, и новых отечественных ПЭУ.

Цель работы. Разработка научных основ и технологических решений получения полиэфируретановых синтетических кож на основе нетканых волокнистых полотен, полученных методом электроформования.

Научная новизна работы

– разработаны научные основы и технологические решения получения полиэфируретановых синтетических кож с использованием нетканого волокнистого материала, полученного методом электроформования;

– научно обоснован выбор в качестве формовочного раствора для производства волокон и нетканой основы для синтетических кож полиамида марки ПА-6/66 в спирто(этанол)–водной смеси (70:30) и выявлены параметры его устойчивого волокнообразования для получения бездефектных нетканых материалов на полупроизводственной установке электрокапиллярного типа;

– установлена возможность применения новых, ранее не используемых в производстве СК, растворов отечественных ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85 и Витур ТМ-0533-90 для пропитки нетканых основ и получения лицевых покрытий методом фазового разделения в среде нерастворителя;

– выявлено, что растворы ПЭУ в исследуемых диапазонах концентраций и скоростей сдвига, соответствующих технологическим параметрам их переработки при производстве СК, проявляют ньютоновский характер течения, являются слабоструктурированными системами и обладают низкой фазовой устойчивостью по отношению к осадителю (воде);

– установлен вклад природы полимерного связующего и нетканой основы в формирование морфологии и показателей свойств синтетической кожи с гетеропорозной пористой структурой и высокими показателями

гигиенических и физико-механических свойств.

Практическая значимость. Предложена видоизмененная технология производства СК, позволяющая без дополнительных затрат и увеличения экологических рисков расширить ассортимент конкурентоспособных синтетических кож.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке, решении задач, получении экспериментальных данных, формулировании выводов по работе, разработке и изготовлению опытных образцов синтетических кож. По результатам выполненных исследований опубликовано 15 работ, из них 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК.

Апробация работы. Основные научные и практические результаты работы были представлены на всероссийских, межрегиональных и международных конференциях: XIX Менделеевская конференция молодых ученых, Санкт-Петербург, 2009 г.; всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений», Казань, 2010 г.; научно-практическая конференция «Восьмые Петряновские чтения», Москва, 2011г.; VI конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», Иваново, 2011г.; международная научно-практическая конференция "Медтекстиль-2012", Москва, 2012 г.; научно-практическая конференция «Применение новых текстильных и композитных материалов в техническом текстиле» в рамках VI экономического форума, г. Чебоксары, 2013 г.; международная научно-техническая конференция "Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности", Витебск, 2013г.; 4-ая международная дистанционная научная конференция "Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения", Липецк, 2013.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 129 страницах, включая 15 таблиц и 50 рисунков. Библиография состоит из 149 источников. Приложение

представлено на 4-х страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована ее цель, отражена научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** представлен обзор отечественной и зарубежной литературы, в котором обобщены современные тенденции в области производства синтетических кож как в России, так и за рубежом; дано представление о существующих технологиях производства нетканых волокнистых основ, в том числе методом электроформования полимерных растворов; приведен анализ основных пленкообразующих, используемых в производстве синтетических кож, а также теоретических закономерностей и особенностей формирования пористых структур из растворов ПЭУ при их фазовом разделении в среде нерастворителя.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования.

В качестве основных объектов исследования для получения нетканых волокнистых основ методом электроформования использован раствор ПА 6/66 в спирто (этанол 70 %) – водной смеси (30%).

В качестве основных пленкообразующих для пропитки нетканых основ применены растворы ПЭУ марок Витур ТМ-1413-85 и Витур ТМ-0533-90 (производства НПО "Полимерсинтез", г. Владимир (ТУ-6-55-221-1057-2003)), полученные одностадийным синтезом на основе сложного–полиэтиленбутиленгликольадипината (ТМ–1413-85) и простого–политетраметиленгликоля (ТМ-0533-90) полиэфиров. Среднемассовая молекулярная масса обоих ПЭУ составляет 40 кДа.

В качестве физико–химических характеристик растворов ПЭУ определены: динамическая вязкость на ротационном вискозиметре Реотест 2.1 в диапазоне скоростей сдвига от 1 до 400 с⁻¹; осаждающая способность нерастворителей по методу титрования; граница фазовой устойчивости по методу Алексеева; кинетика фазового разделения методом перемещающейся оптической границы, пористость методом ртутной порометрии и жидкостной пикнометрии.

Для исследования морфологии срезов и пористой структуры ПЭУ пленок и нетканых материалов использован электронно-сканирующий микроскоп марки **RHEN** при увеличении 500 – 20000х, для определения пористости и удельной поверхности волокнистых основ и синтетической кожи – метод низкотемпературной сорбции азота с применением автоматического быстродействующего анализатора удельной поверхности Gemini VII 2390 фирмы «Micromeritics» (США) с диапазоном измерений от 0,001 до 1500 м²/г.

Определение показателей гигиенических свойств: гигроскопичности, паропроницаемости, сорбционной емкости, а также показателей физико-механических свойств проведено по методикам ГОСТ.

РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НЕТКАНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Одним из основных несущих элементов современных синтетических кож являются нетканые волокнистые основы, которые получают аэродинамическим методом формирования холста из смеси полиэфирных (ПЭТФ) и полипропиленовых (ПП) (70:30) волокон с последующим иглопрокалыванием и термоусадкой. Такие материалы обладают достаточно большой толщиной порядка 7 мм, что вызывает необходимость их шпальтования на 2 слоя и шлифования для имитации органолептики изнаночной стороны натуральной кожи. Линейная плотность индивидуальных волокон в таких полотнах составляет от 0,33 до 0,44 текс, поверхностная плотность – 350–700 г/м², объемная – 150–220 кг/м³, общая пористость – 76–80%.

В последнее время в производстве СК все большее применение находят мультифибриллярные волокна титра 0,1 – 0,01 текс с диаметром в несколько микрометров, которые получают из бикомпонентных волокон "матрица" (полиэтилен высокого давления) – "фибрилла" (полиэфир) в результате экстрагирования «матрицы» кипящим органическим растворителем (ксилол, толуол и др.) из уже сформированной и обработанной полимерным связующим нетканой основы.

Этот, довольно сложный с точки зрения обеспечения экологической

безопасности технологический процесс, направлен на уменьшение размерных характеристик волокон в нетканом полотне, изменение структуры волокнистых холстов, увеличение их общей пористости (до 90–95 %), гетеропорозности, удельной поверхности, паропроницаемости без изменения гидрофильности и сорбционной активности по отношению к водяному пару.

В настоящей работе для решения аналогичных задач использован метод электроформования нетканых материалов, как один из возможных способов получения высокопористых структур из широкого круга полимеров, в том числе гидрофильной природы.

При выборе прядильного раствора для электроформования исходили из необходимого условия нерастворимости нетканого полотна в ДМФА, учитывая его последующую пропитку раствором ПЭУ, а также увеличения гидрофильности готового материала для его комфортной эксплуатации в контакте с человеком.

Из проанализированных полимерных растворов, используемых для получения материалов методом электроформования, и удовлетворяющих этим требованиям, был выбран раствор полиамида марки ПА 6/66 в смеси этанола (70 мас.%) – вода (30 мас.%). Являясь волокнообразующим гидрофильным полимером, ПА не растворим в ДМФА, хорошо совместим с ПЭУ.

Волокна получали на полупроизводственной установке электрокапиллярного типа (лаборатория «Электроформования волокнистых материалов» НИФХИ им. Л.Я. Карпова) при следующих режимах: напряжение 30 кВт; расстояние между электродами 20–30 см; объемный расход 30–35 мл/час. Электропроводность растворов ПА, не зависимо от концентрации полимера оставалась постоянной и составляла 0,11 См/м.

При выборе концентрации прядильных растворов, исходили из значения их вязкости, как лимитирующего фактора, влияющего на процесс струеобразования и структурные параметры волокон и нетканых холстов. Согласно теоретическим предпосылкам для бездефектного формования волокон и холстов по электрокапиллярному методу кажущаяся вязкость

растворов должна находиться в диапазоне от 0,1 до 1,0 Па·с

Результаты влияния концентрации растворов ПА на вязкость и предполагаемая область устойчивого электроформования (область 2) приведены на рис. 1.

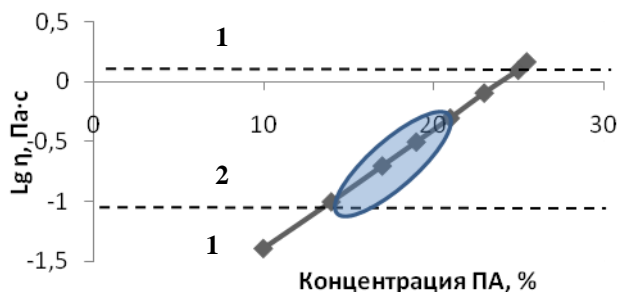
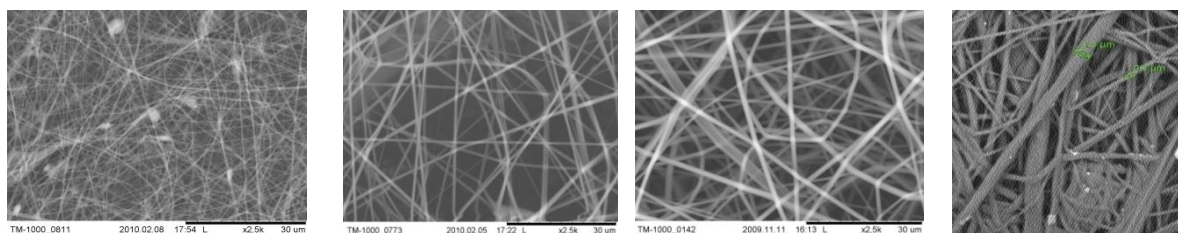


Рис. 1. Концентрационная зависимость вязкости раствора ПА. 1 - область неустойчивого и 2 – устойчивого электроформования.

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с визуальной оценкой процесса электроформования и характером полученных волокон и материалов (рис. 2).



а б в г

Рис. 2 Микрофотографии волокон нетканого материала из раствора ПА6/66: а - С=12%; вязкость- 0,04 Па·с; б - С= 14%; – вязкость- 0,2 Па·с в- С= 15%; вязкость- 0,4 Па·с; г - С= 26%; вязкость- 1,7 Па·с; Увеличение x2500.

Процесс электроформования волокна из раствора полиамида 12% концентрации ($\eta = 0,04 \text{ Па}\cdot\text{с}$, $\gamma = 0,11 \text{ См/м}$) носит пульсирующий характер с незначительным прокапыванием полимерного раствора. Полученная волокнистая структура характеризуется локальными неоднородностями в виде высохших капель и грушевидных утолщений на волокне (рис. 2 а).

В случае выхода за верхнюю границу теоретического значения вязкости для 26% раствора ПА ($\eta = 1,7 \text{ Па}\cdot\text{с}$), несмотря на визуальную стабильность процесса прядения, происходит формирование волокнистого холста с локальными неоднородностями в виде лент и перепутанных клубков (рис. 2 г)

Содержание 14–15 мас.% полиамида в формовочном растворе обеспечивает ему хорошую волокнообразующую способность и приводит к получению однородной волокнистой структуры без видимых дефектов (рис. 2 б,в).

Таким образом, с ростом вязкости происходит переход к устойчивому электроформованию и незначительному увеличению среднего диаметра волокон с 0,3 до 1,5 мкм (табл.1).

Таблица 1. Влияние параметров электроформования на характер процесса и диаметр волокон

Характеристика раствора ПА 6/66			Параметры электроформования		Характеристика процесса электроформования	Средний диаметр волокон, мкм
C*, %	η^* , Па·с	γ^* , См/м	U*, кВ	Q*, мл/час		
12	0,04	0,11	30	30	Неустойчивое формование	0,1-0,3
14	0,2	0,11			Устойчивое электроформование	0,4-0,8
15	0,4	0,11			Устойчивое электроформование	0,3-0,8
26	1,7	0,11			Устойчивое формование с дефектами волокон	0,8-1,5

* с – концентрация раствора, η – вязкость по Брукфилду, γ – удельная электропроводность раствора, U – напряжение, Q – объемный расход раствора.

В табл.2 приведены основные структурные характеристики и показатели свойств полученных нетканых полотен по сравнению с НВО на основе смеси ПЭТФ–ПП (70:30) иглопробивного способа производства (после термоусадки) и основами из бикомпонентных (БКВ) волокон «матрица»–«фибрилла» (до проведения процесса экстрагирования). Показатели для последнего вида основ заимствованы из литературы**

Видно, что толщина нетканого материала, полученного методом электроформования (0,26-0,5 мм) на порядок меньше чем у объектов сравнения (~3,5 мм). При этом полотно из ПА обладает несопоставимо меньшей поверхностной плотностью (~ в 25 раз) при не столь очевидной разнице в объемной (~2–2,5 раза).

Установлено, что средний диаметр и линейная плотность волокон,

** Почивалов А.В., Мизеровский Л.К., Козлов С.Н. Физико-химические основы процесса формирования фибриллярной структуры синтетической кожи методом селективной экстракции // Текстильная химия. 1997. №2. С. 57

полученных методом электроформования практически такая же, как у микрофибриллярного волокна в структуре СК на основе бикомпонентных волокон после процесса экстрагирования «матрицы».

Таблица 2. Структурные характеристики и свойства образцов нетканых материалов

Образец	l, текс	h, мм	ρ_s , г/м ²	ρ_v , кг/м ³	$\frac{W_k}{W_u}$	D, мкм	S _{уд} , м ² /г	Г, %	В, %	ПП, мг/(см ² *ча с)	$\sigma_{пр}$, МПа*	$\epsilon_{отн}$, %*
Волокнистый материал на основе ПА 6/66	0,12	0,26-0,5	25,5-30	100-115	0,96	0,6	33,2	11	86	5,9	0,48	84,3
НВО (ПЭ-ПП) 70:30	0,33	3,5-6	650	185	0,73	6-10	0,81	0,9	98	3,5	3,1	80,1
Нетканое полотно из БКВ	0,44/0,10 после экстрагирования	2,6-3,5	460	177	-	6-10/1,5	1,2	0,7	99	3,6	2,5	46,1

* l –линейная плотность волокна, h-толщина полотна, ρ_s - поверхностная плотность полотна, ρ_v -объемная плотность, W_u - истинная пористость, W_k - кажущаяся пористость, D - ср. диаметр волокон, S_{уд} - удельная поверхность по азоту, $\sigma_{пр}$ - пред прочности при растяжении, $\epsilon_{отн}$ - относительное удлинение при разрыве, Г – гигроскопичность, В- влагоотдача, ПП- паропроницаемость.

Отношение кажущейся пористости полученного материала (W_k) к истинной (W_u) близкое к единице свидетельствует о наличии в нем капилляров, способных сорбировать воду.

Значительно превосходя промышленные прототипы по показателям гигроскопичности и паропроницаемости, материал из раствора ПА уступает им по прочности, что связано с особенностями его структуры и может быть нивелировано последующей обработкой нетканой основы полимерным связующим.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ ПЭУ

На протяжении достаточно длительного промежутка времени основным полимерным связующим для производства синтетических кож в СССР, а затем в России являлся ПЭУ марки Санпрен LQE-18 (Япония), линейный полимер синтезированный двухстадийным синтезом на основе сложного олигоэфира и диизоцианата при соотношении $NCO:OH = 4:1$. В конце 90-х годов в связи с сокращением импорта потребовалась его замена отечественным аналогом, в

качестве которого был предложен полиэфируретан марки Витур Р 0112 (НПО «Полимерсинтез» г. Владимир), продукт двухстадийного взаимодействия 4,4'-дифенилметандиизоцианата и полиэтиленбутиленгликольадипината при соотношении $NCO:OH = 3:1$.

Переход на отечественное сырье отрицательно отразился на таких свойствах синтетических кож как кожеподобность, усадка, паропроницаемость, гигроскопичность, сорбционная емкость. Для решения этих проблем предлагались различные способы модификации, прежде всего гидрофилизации синтетических кож, которые в значительной степени затрудняли технологический процесс и по этой причине не были внедрены в промышленное производство.

В работе в качестве основного сырья для производства синтетических кож впервые предложены ПЭУ марок Витур ТМ-1413-85 и ТМ-0533-90, предназначенные для переработки литьевым методом и ранее не используемые в растворном виде для получения СК.

Оба полимера получены одностадийным синтезом на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и разных олигоэфиров: простого – политетраметилгликоля (ТМ-0533-90) и сложного – полиэтиленбутиленгликольадипината (ТМ-1413-85) при соотношении $NCO:OH=1:1$. В качестве удлинителя цепи в обоих случаях использован 1,4-бутандиол. Среднемассовая (M_w) молекулярная масса полиэфируретанов составляет ~40 кДа

В работе исследовали 15% растворы обоих полимеров в ДМФА, что соответствовало концентрации пропиточных растворов для производства синтетических кож.

Анализ реологических кривых, полученных на ротационном вискозиметре «Реотест–2» показал, что оба раствора в исследуемом диапазоне скоростей сдвига от 1 до 400 s^{-1} , подобно ПЭУ марок Санпрен LQE-18* и

* Бокова Е. С. Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых материалов [Текст]: дис. на соиск. учен. степ. докт. техн. наук : 05.17.06/Бокова Елена Сергеевна. - М., 2007

Витур Р0112*, ведут себя как ньютоновские жидкости, не проявляя признаков структурированности.

При равной молекулярной массе, увеличение жесткости ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85 приводит к снижению вязкости с 9,8 Па·с до 3,1 Па·с.

Исследование фазового разделения растворов при добавлении жесткого осадителя – воды показало (рис. 3а), что большей фазовой устойчивостью обладает раствор менее гибкого ПЭУ, фазовое разделение которого начинается при содержании осадителя порядка 2,5 мас. %, что подтверждает диаграмма фазового разделения ПЭУ–ДМФА–вода (рис. 3б).

Видно, что область, отвечающая двухфазному состоянию системы, по отношению к оси ДМФА–вода, несколько смещена в сторону большего содержания осадителя для менее гибкого ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85.

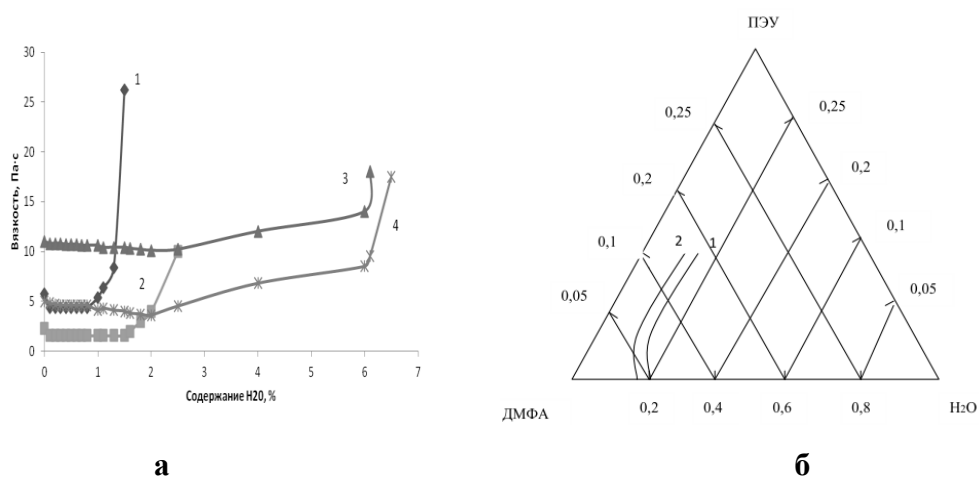


Рис. 3. а- Зависимость вязкости от содержания воды в растворах ПЭУ: 1-марки Витур ТМ-0533-90, 2- ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85, 3- Витур Р0112,4- Санпрена LQE-18 T= 20±0,1⁰С; б - Диаграмма фазового состояния системы ПЭУ-ДМФА-Н₂О:1- ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85, 2- марки Витур ТМ-0533-90. T= 20±0,1⁰С

Изучение фазового разделения растворов ПЭУ методом перемещающейся оптической границы показало, что в отличие от Витура Р0112 и Санпрена LQE-18, в процессе структурообразования которых возникают два конкурирующих во времени подвижных фронта в направлении диффузионных потоков осадителя – фронта продвижения границы прозрачное–мутное и фронта роста каплевидных полостей (рис. 4 а*), процесс расслоения растворов ПЭУ марок Витур ТМ-1413-85 и ТМ-0533-90 происходит иначе. Возникает не два подвижных фронта, а единая полоса распространения

пористости и формируется однородная ячеистая структура (рис. 4 б). При этом имеет место интенсификация процесса взаимодиффузии в среде растворитель – осадитель, и как следствие, увеличение скорости фазового разделения по сравнению с ПЭУ марок Санпрен LQE-18 и Витур Р 0112 (фазовая устойчивость 8–6 мас, % воды соответственно)*

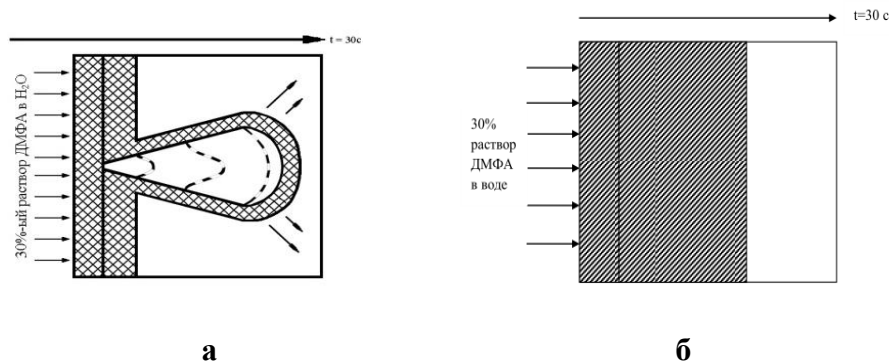


Рис. 4 Схемы продвижения границы прозрачное-мутное при фазовом разделении растворов ПЭУ в 30% -ом водном растворе ДМФА при $T=20\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
а- раствор ПЭУ Санпрен LQE-18*, **б-** Витур ТМ-1413-85 и ТМ-0533-90

Анализ микрофотографий пленок, полученных фазовым разделением растворов ПЭУ марок Витур ТМ-1413-85 и ТМ-0533-90 в среде нерастворителя (30 % р-р ДМФА в воде, $T=20\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) (рис 5 а,б,в), позволил выявить ряд закономерностей и особенностей процесса их структурообразования.

Общим для обеих систем является формирование однородной ячеистой микропористой структуры с порами правильной округлой формы и развитой поверхностью стенок.

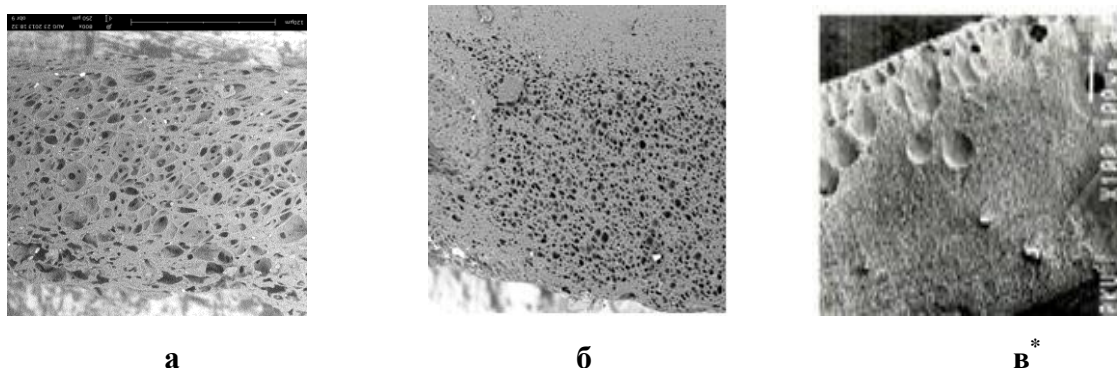


Рис. 5. Микрофотографии пористых ПЭУ пленок марки а- Витур ТМ-0533-90; б- Витур ТМ-1413-85 ; в - Санпрен LQE-18. Состав осадителя 30 %-ый раствор ДМФА в воде . $T=20\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Увеличение $\times 800$

Для пленок на основе Санпрена LQE-18, полученных при аналогичных

условиях, характерно наличие двух видов пор – крупных каплевидных макрополостей, расположенных в верхнем слое пленочного образца и микропор (рис.5 в). Как показали ранее проведенные исследования, такая градиентная структура с наличием барьерного слоя является причиной значительной усадки ПЭУ пленок и их коробления в процессе сушки (удаления воды из сформированной пленки).

В таблице 4 приведены сравнительные характеристики структуры и показателей свойств полученных микропористых пленок, по сравнению с пленками на основе ПЭУ марки Санпрен LQE-18* и Витур P0112*.

Таблица 4. Сравнительные характеристики структуры показателей свойств микропористых пленок на основе ПЭУ

Марка ПЭУ	Показатели структуры и свойств пористых ПЭУ пленок (условия фазового разделения: 30 %-ый раствор ДМФА в воде при T=20±2°C)								
	П / П'%	a/a' м ² /г	d _{ср} , мкм	У, %	ПП, мг/(см ² ·час)	Г, %	В, %	σ МПа	ε _{отп} , %
Витур ТМ-1413-85	33,7/39,2	1,1/ 3,34	1,4	1,7	1,4	1,5	96	10,3	680
Витур ТМ-0533-90	37,8/42,3	0,9/ 3,51	1,2	3,6	2,1	1,3	98	23,4	750
Санпрен LQE-18*	38,9/40,1	1,29/1,45	2,9	10,0	1,7	0,6	99	6,4	480
Витур P0112*	16,2/18,9	0,54/0,62	3,6	25,1	1,5	0,8	98	2,2	410

П-пористость по данным РЭМ изображений, П' - по данным жидкостной пикнометрии, а –уд. поверхность по ртути, а'-по азоту, У –усадка пористых пленок после сушке, d_{ср}- средний диаметр пор

Видно, что значения пористости пленок, рассчитанные по данным жидкостной пикнометрии и полученные в результате анализа РЭМ изображений, практически совпадают. Пористость ПЭУ пленок из растворов экспериментальных Витуров сопоставима с пористостью пленок на основе Санпрена и гораздо выше, чем у пленок на основе Витура P0112.

Разница в значениях удельной поверхности по ртути и азоту свидетельствует об отсутствии в пленках промышленных ПЭУ пор радиусом менее 0,1 мкм и наличии их в пленках на основе полиэфируретанов марок Витур ТМ-1413-85 и ТМ-0533-90.

Очевидно, что сформированные структуры более устойчивы к действию сил капиллярной контракции (У=1,7–3,6%) по сравнению с промышленными аналогами (У=10,0–25,1%), что хорошо согласуется с их морфологией.

Все вышесказанное в совокупности с удовлетворительными показателями гигиенических свойств сформированных покрытий ($P=1,4-2,1$ мг/ (см²·ч), $\Gamma=1,3-1,5\%$) создает возможности для применения исследованных растворов при производстве синтетических кож.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ КОЖ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕТКАНЫХ ОСНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Анализ современных синтетических кож показывает, что совокупный вклад в их структуру, свойства и поведение при эксплуатации вносят нетканая основа, полимерное связующее и конечная морфология материала, сформированная в результате пропитки, фазового разделения и последующих операций промывки и сушки.

Для получения СК в работе использовали нетканые волокнистые материалы, полученные по технологии фильерного электроформования из 15% раствора ПА в спирто-водной смеси согласно технологическим параметрам, приведенным в разделе 1. Для пропитки применяли 15% растворы ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85 и Витур ТМ-0533-90 в ДМФА. В качестве объектов сравнения были выбраны синтетическая кожа марки Велюр, полученная на нетканой иглопробивной основе с использованием для пропитки раствора ПЭУ марки Витур P0112 и СК, полученная методом селективной экстракции на основе из БКВ и р-ра ПЭУ марки Санпрен LQE-18** (см. табл. 2).

В качестве осадительной ванны использовали 30% раствор ДМФА в воде при температуре 20°C. При выборе температуры фазового разделения исходили из нежелательной усадки гидрофильной нетканой основы еще на стадиях пропитки и фазового разделения.

Результаты определения усадки при сушке синтетической кожи и всех её составляющих элементов представлены на рис. 6.

Видно, что усадка индивидуального нетканого материала, достаточно велика, порядка 13 % , что является следствием его гидрофильности и особенностей сформированной структуры, состоящей из элементов

микроразмерного и субмикроразмерного ряда. Показатель усадки синтетических кож занимает промежуточное положение между усадкой основы и пористых ПЭУ пленок.

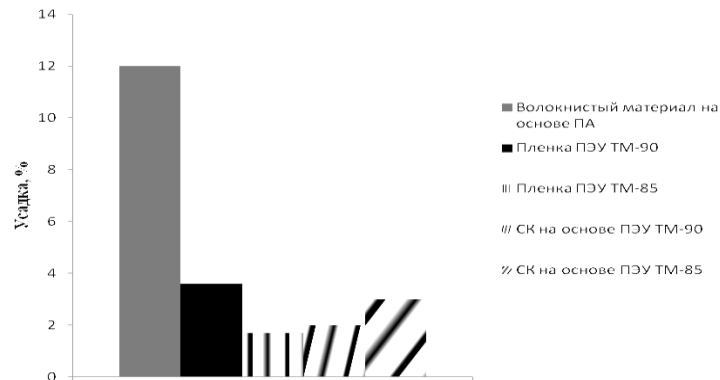
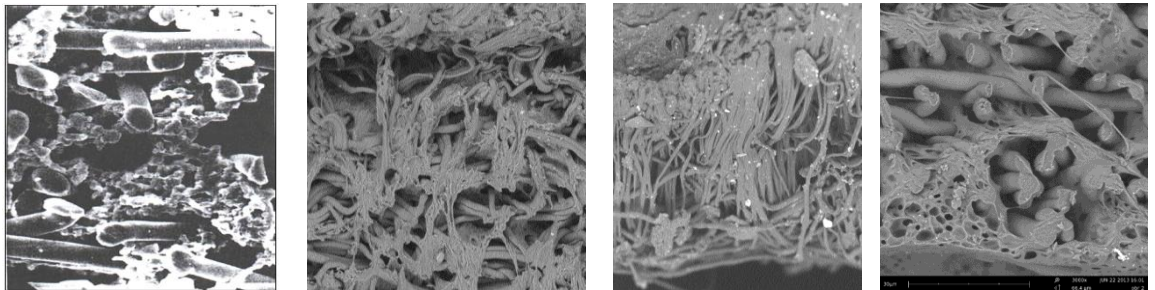


Рис. 6. Усадка синтетической кожи и всех её составляющих элементов

На рис. 7 представлены микрофотографии срезов синтетических кож, полученных методом фазового разделения из растворов ПЭУ марок Витур ТМ-1413-85 и Витур ТМ-0533-90 (рис. 7б-г), а также структура синтетической кожи марки Велюр (рис. 7а)



а

б

в

г

Рис. 7 Микрофотографии структуры синтетических кож: а- марки Велюр, (увеличение $\times 430$); б - на основе ПЭУ марки ТМ-90 (увеличение $\times 1500$); в,г – на основе ПЭУ марки ТМ-85(увеличение $\times 1500$ и 5000 соответственно). Состав осадительной ванны - 30% р-р ДМФА в Воде , $T = 20^{\circ}\text{C}$, $T_c = 100^{\circ}\text{C}$

Отличительной особенностью СК на нетканой основе, полученной методом электроформования, является наличие ярко выраженной волокнистой структуры сохраняющейся в микропористой полиэфируретановой матрице, а также отсутствие практически у всех образцов выраженного поверхностного градиентного слоя, что связано с кинетическими факторами, такими как мгновенная равномерная пропитка и быстрое объемное фазовое разделение

сверхтонких нетканых полотен, состоящих из волокон микроразмерного ряда. Сублично и визуально выявлена кожеподобная органолептика полученных материалов и их «равновесность» (отсутствие короблений, неровностей).

В табл. 5 приведены структурные характеристики, полученных в работе синтетических кож на основе ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85 (СКЭ), Витур ТМ-0533-90 (СКЭ1), а также обувного Велюра и СК, полученной методом селективной экстракции (далее СКМ).

Таблица 5. Структурные характеристики синтетических кож

Материал	m, %	h, мм	ps, г/м ²	pv, кг/м ³	D, мкм	П, %	Суд, м ² /г
СКЭ	85	1,3	47,2	36,4	0,6	98	24,1
СКЭ1	83	1,5	54,9	36,6	0,6	96	23,9
СК марки Велюр	40	3,9	185	233	6-14	56,7	1,2
СКМ. - до экстракции							
- после экстракции	40	3,7	900	245	6 -10	70-83	данные отсутствуют
	33	2,1	480	220,6 (- 24,4)	данные отсутствуют	90-98	

* m –привес связующего, h-толщина, ps- поверхностная плотность п, pv-объемная плотность, D - ср. диаметр волокон, Суд - удельная поверхность по азоту, П- общая пористость.

Установлено, что при значительной разнице в толщине и поверхностной плотности материалов привес связующего в нетканом полотне, полученном методом электроформования, в два раза больше чем у объекта сравнения.

При этом, если для СК марки Велюр наблюдается увеличение объемной плотности в результате пропитки и структурообразования связующего в нетканой основе, то для СКМ, а также для СКЭ и СКЭ1 ее снижение. Для СКМ это происходит после процесса экстрагирования и связано с вымыванием «матрицы» и высвобождением полиэтилентерефталатных микрофибрилл. Для СКЭ и СКЭ1 решающее значение имеет малая толщина полотна и не сопоставимо низкая поверхностная плотность.

Пористость полученных синтетических кож (~96-98%) соответствует пористости СКМ, а удельная поверхность составляет 23–24 м²/г, что на порядок выше чем у синтетической кожи марки Велюр.

Гетеропорозная структура синтетических кож, предполагает наличие в

них макро-, микро- субмикропор. Методом ртутной порометрии и низкотемпературной сорбции азота установлено наличие в разработанных СК пор с диаметром от 0,01 до 1,41 мкм, что является совокупным вкладом в их структуру волокон микроразмерного ряда, пор, сформированных в результате астабилизации растворов ПЭУ, а также дополнительной системы микропор, которые образуются в результате отслаивания полимера от волокнистой матрицы в процессе сушки вследствие разнонаправленного действия сил капиллярной контракции.

В табл. 6 приведены показатели свойств разработанных СК.

Таблица 6 . Сравнительные характеристики показателей свойств синтетических кож

Показатели	Разработанный материал СКЭ	Разработанный материал СКЭ1	СК марки велюр	СКМ
Толщина, мм	1,3	1,5	3,9	2,1
Линейная усадка, %	1,7	2,3	10,3	11-19
Паропроницаемость, мг/(см ² ·час)	4,4	5,8	1,5	3,6
Гигроскопичность, %	10	8,6	0,1	0,5
Влагоотдача, %	98	99	100	95
Предел прочности при растяжении , МПа	6	6,4	7,2	4,2
Относительное удлинение при разрыве, %	210	240	75	50-143

* СКЭ- на основе ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85, СКЭ1 - на основе ПЭУ марки Витур ТМ-0533-90.

Экспериментально установлено, что для разработанных синтетических кож вклад в высокие показатели гигроскопичности и влагоотдачи вносит как гидрофильная сверхпористая основа, так и более гидрофильные, по сравнению с Санпреном LQE-18 и Витуром P0102, полиэфируретаны марки Витур ТМ-1413-85 и Витур ТМ-0533-90.

Рост показателя паропроницаемости СКЭ и СКЭ1, связан с формированием высокоразвитой открытопористой структуры, включающей микроволокна гидрофильного полимера, которые представляют собой дополнительные транспортные артерии для водяного пара.

В работе установлено, что разработанные материалы имеют показатели деформационно-прочностных свойств сопоставимые с материалами поверхностной плотностью 350 г/м², что связано с большим привесом в них полимерного связующего.

В целом проведенные исследования и полученные результаты позволяют предложить альтернативную технологию производства СК на основе нетканых полотен, полученных методом электроформования, и новых отечественных ПЭУ. Разработанная технология позволит без дополнительных затрат и увеличения экологических рисков расширить ассортимент конкурентоспособных синтетических кож с гетеропорозной пористой структурой и высокими показателями эксплуатационных свойств.

ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические исследования и научно обоснованы подходы к разработке полиэфируретановых синтетических кож на нетканой основе, сформированной методом электрокапиллярного формования.

2. Обоснован выбор в качестве прядильного раствора для электроформования волокон и нетканых основ синтетических кож ПА 6/66 в смеси этанол–вода (70:30). Выявлены параметры прядильного раствора ($C=15\%$, $\eta=0,4$ Па·с, $\gamma=0,11$ См/м) и процесса электроформования (напряжение –30кВ, объемный расход 30 мл/час, расстояние между электродами 20 см) для реализации устойчивого процесса волокнообразования и получения бездефектных нетканых материалов на полупроизводственной установке электрокапиллярного типа.

3. Проведен сравнительный анализ структурных характеристик полученных нетканых материалов, НВО из смеси ПЭТФ–ПП (70:30) иглопробивного способа производства и основ из БКВ типа «матрица» (ПЭНП)-«фибрилла» (ПЭТФ). Показано, что сформированные материалы в 1, 5 раза (0,26 до 0,5 мм) тоньше своих прототипов (~3,5 мм), обладают несопоставимо меньшей поверхностной плотностью (~ 25 раз) при не столь очевидной разнице в объемной (~2,2,5 раза). По показателям среднего диаметра и линейной плотности волокон нетканое полотно электрокапиллярного способа получения соответствует нетканому полотну из БКВ после процесса экстрагирования «матрицы».

4. Установлено, что полученный волокнистый материал существенно

превосходит промышленные аналоги по показателям гигроскопичности (10,8%), паропроницаемости (5,9 мг/(см²*час)), уступает им по прочности (1,48МПа), что связано с особенностями его структуры и нивелировано увеличением толщины формируемых полотен в результате последующей обработки нетканой основы полимерным связующим.

5. Сопоставлены химический состав, структура и строение ПЭУ марок Витур ТМ-1413-85 и Витур ТМ-0533-90. Показано, что растворы этих полимеров в исследуемых диапазонах концентраций и скоростей сдвига, соответствующих технологическим параметрам их переработки при производстве СК, проявляют ньютоновский характер течения и являются слабоструктурированными системами.

6. Установлено, что экспериментальные растворы ПЭУ обладают меньшей фазовой устойчивостью (2,5 мас. %) по отношению к осадителю (воде) по сравнению с промышленными ПЭУ марок Санпрен LQE-18 и Витур P0102 (6-8 мас.%), что при сопоставимой молекулярной массе связано с большей гибкостью ПЭУ Витур ТМ-1413-85 и Витур ТМ-0533-90.

7. Методом перемещающейся оптической границы установлен механизм и кинетические особенности формирования пористости в растворах ПЭУ исследуемых марок. Показано, что при фазовом разделении в среде нерастворителя возникает единый диффузионный фронт и формируется однородная ячеистая структура. При этом имеет место увеличение скорости фазового разделения по сравнению с ПЭУ марок Санпрен LQE-18 и Витур P0102.

8. Установлен вклад природы полимерного связующего и структуры формируемых покрытий в показатели их свойств. Методами ртутной порометрии и низкотемпературной сорбции азота доказано наличие в структуре полученных пленок пор радиусом менее 0,1 мкм. Выявлено значительное снижение их усадки при сушке (до 1,7-3,6 %) по сравнению с промышленными аналогами ($U=10,0-25,1\%$), при сохранении показателей гигиенических свойств ($P=1,4-2,1$ мг/(см²·ч), $\Gamma=1,3-1,5\%$)

9. Разработаны условия получения СК на нетканой основе из раствора

ПА и новых марок ПЭУ Витур ТМ-1413-85 и Витур ТМ-0533-90. Выявлено, что пористость полученных синтетических кож (~96-98%) соответствует пористости СКМ, содержащей микрофибриллярные волокна, а удельная поверхность составляет 23–24 м²/г, что на порядок выше чем у синтетической кожи марки Велюр. Установлено наличие в разработанных СК пор с диаметром от 0,01 до 1,41 мкм, что является совокупным вкладом в их структуру волокон микроразмерного ряда, пор, сформированных в результате астабилизации растворов ПЭУ, а также дополнительной системы микропор, возникающих за счет отслаивания полимера от волокнистой матрицы в процессе сушки.

10. Предложена видоизмененная технология производства СК, позволяющая без дополнительных затрат и увеличения экологических рисков расширить ассортимент конкурентоспособных синтетических кож с гетеропорозной пористой структурой, кожеподобной органолептикой и высокими показателями эксплуатационных свойств (ПП=4,4-5,8 мг/(см² час), Г=8,6-10%, ВО=98-99%, σ =6-6, 4 МПа, $\epsilon_{отн}$ =210-240%).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Публикации в ведущих научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. A. V. Lavrent'ev, E. S. Bokova, G. M. Kovalenko, I. Yu. Filatov, P. M. Shchurov
Electrospinning of fibrous materials from modified polyurethane solutions [Текст] // Fibre Chemistry: Volume 44, Issue 3 (2012), Page 153-156.
2. А.В. Лаврентьев, Е. С.Бокова, А.В.Дедов, Г. П.Андрианова Разработка теоретических основ прогнозирования механических свойств нетканых материалов [Текст] // Дизайн и технологии. 2011, №25, 83-90 с.
3. А.В.Лаврентьев, Е.С.Бокова, Г.М. Коваленко, И.Ю. Филатов Разработка условий получения волокнисто-пористых композитов с использованием нетканых материалов на основе ультратонких волокон [Текст] // Пластические массы. 2013, №7, 42-45 с.
4. А.В.Лаврентьев, Е.С.Бокова, Г.М. Коваленко, И.Ю. Филатов, П.М. Щуров Исследование структуры и комплекса свойств нановолокнистых материалов на основе модифицированных растворов полиэфируретанов [Текст] // Дизайн и технологии. 2012, №28, 59-65 с.

Другие публикации

5. А.В.Лаврентьев, Е.С. Бокова Использование растворов ПЭУ для получения ультратонких волокон и материалов на их основе [Текст]: Тезисы докладов 61 научной конференции студентов « Молодые ученые - XXI веку». М., - М: ИИЦ МГУДТ, 2009. - С.94
6. А.В.Лаврентьев, Е.С Бокова, Ю.Н. Филатов Получение волокнисто-пористых материалов с применением ультратонких полиэфируретановых волокон [Текст]: Тезисы XIX Менделеевской конференции молодых ученых. СП(б)ГТУ, 2009. – С.134
7. А.В.Лаврентьев, Е.С. Бокова Применение метода электроформования для получения волокнисто-пористых композиционных материалов на основе ультратонких полиэфируретановых волокон [Текст]: Тезисы всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций». КГТУ, 2010. – С. 83
8. М.В.Рылкова, А.В.Лаврентьев, Е.С. Бокова Использование метода электроформования для получения волокнистых материалов на основе водорастворимых полимеров [Текст]: Тезисы докладов 63 научной конференции студентов « Молодые ученые - XXI веку». М., - М: ИИЦ МГУДТ, 2011. - С.105
9. А.В.Лаврентьев, М.В Рылкова, Е.С.Бокова, И.Ю. Филатов. Получение волокнистых материалов на основе водорастворимых материалов методом электроформования и исследование их свойств [Текст]: Тезисы докладов конференции «Восьмые Петряновские чтения». М., - М: ГНЦ НИФХИ им. Карпова Л.Я., 2011.- С.45
10. А.В.Лаврентьев, А.В.Дедов, Е.С. Бокова Поведение нетканых волокнистых материалов под действием механической нагрузки в условиях растяжения [Текст]: Тезисы докладов 63 научной конференции студентов « Молодые ученые - XXI веку». М., - М: ИИЦ МГУДТ, 2011. - С.93
11. А.В.Лаврентьев, Е.С.Бокова, И.Ю. Филатов Получение нановолокнистых материалов на основе индивидуальных и модифицированных растворов полиэфируретанов методом электроформования [Текст]: Тезисы докладов VI конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». Иваново, 2011. - С.80
12. А.В.Лаврентьев, Е.С.Бокова, Г.М. Коваленко Электроформование нановолокнистых нетканых полотен из индивидуальных и модифицированных

- растворов полиэфируретанов [Текст]: Тезисы докладов Международной научно-практической конференции и школы молодых ученых "Медтекстиль-2012". Москва, 2012. - С.59.
13. А.В.Лаврентьев, Е.С.Бокова, Г.М. Коваленко Получение синтетических материалов с использованием нового вида нетканых основ [Текст]: Тезисы 4-ой международной дистанционной научной конференции "Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения". Липецк, 2013 - С.28
14. А.В.Лаврентьев, Е.С.Бокова, Г.М.Коваленко Разработка условий получения волокнисто-пористых композитов обувного назначения [Текст]: Тезисы 65-ой межвузовской научно-технической конференции молодых ученых и студентов «Студенты и молодые ученые КГТУ – производству». Кострома, 2013, Том 2, С. 76
15. А.В.Лаврентьев, Е.С.Бокова, Г.М. Коваленко Синтетические кожи на основе ультратонких нетканых материалов [Текст]: Тезисы международной научно-технической конференции "Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности". Витебск, 2013 - С.221-222

ЛАВРЕНТЬЕВ АНАТОЛИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КОЖ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ**

Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук

Усл.-печ. 1,0 Тираж 80 экз. Заказ №
Информационно-издательский центр МГУДТ
117997, г. Москва, ул.Садовническая, 33. стр.1
Отпечатано в ИИЦ МГУДТ