

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ДИЗАЙНА И
ТЕХНОЛОГИИ

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

диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., проф. Бокова Е.С.

Москва – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА СИНТЕТИЧЕСКИХ КОЖ	
1.1. Анализ производства современных синтетических кож	8
1.2. Технология электроформования волокон и материалов на их основе	14
1.3. Растворы полиэфируретанов и их применение в производстве синтетических кож	20
1.4. Закономерности и особенности формирования пористых структур из растворов ПЭУ методом фазового разделения в среде нерастворителя	28
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
2.1. Объекты исследования	34
2.2. Методы исследования	35
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НЕТКАНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ ОСНОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ	
3.1. Исследование рецептурно–технологических параметров процесса электроформования волокон для получения нетканых основ синтетических кож	47
3.2. Структурные характеристики и свойства нетканых основ, полученных методом электроформования	53
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЭУ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК	
4.1. Влияние химического состава ПЭУ на свойства растворов и особенности процесса их фазового разделения	65
4.2. Особенности формирования пористых структур из растворов ПЭУ	73
4.3. Определение показателей свойств пористых ПЭУ пленок	81

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ КОЖ

5.1. Сравнительный анализ структуры и свойств синтетических кож	85
5.2. Сравнительный анализ синтетических кож на волокнистой основе полученной методом электроформования с промышленными образцами СК	101
ВЫВОДЫ	112
СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ	115

ВВЕДЕНИЕ

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, как в области разработки нетканых основ, так и 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 изготовлении 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, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций», 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 Чебоксарского экономического форума, Чебоксары, 2013 г.; 65-ой межвузовская научно-техническая конференция молодых ученых и студентов

«Студенты и молодые ученые КГТУ – производству». Кострома, 2013г.; 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 страницах.

ГЛАВА.1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА СИНТЕТИЧЕСКИХ КОЖ

1.1. Анализ производства современных синтетических кож

Проблема создания конкурентоспособных синтетических кож на протяжении нескольких десятилетий не теряет своей актуальности и научной новизны. Причина такого пристального внимания к этим материалам со стороны научного сообщества связана как с нехваткой медленно возобновляемого природного сырья для производства одежды и обуви, так и теми нерешенными проблемами, которые имеют современные технологии производства кожзаменителей [1].

Согласно современным представлениям в области технологии переработки полимеров мягкие искусственные и синтетические кожи это, как правило, многослойные композиционные материалы, полученные в результате обработки заранее сформированных основ полимерным связующим. В качестве полимерных связующих используют растворы, расплавы, дисперсии, пластизоли (дисперсии в пластификаторах) [2] .

Не смотря на отсутствие строго принятой терминологии относительно огромного семейства заменителей натуральной кожи, существуют определенные различия в понятиях «искусственная» и «синтетическая кожа». Синтетическими кожами в России называют материалы, состоящие из нетканых основ, пропитанных растворами ПЭУ в ДМФА с последующим их фазовым разделением в среде нерастворителя. Такие материалы имеют органолептику близкую к натуральной коже и показатель паропроницаемости не ниже $1,5 \text{ мг}/(\text{см}^2 \times \text{ч})$. Только при соблюдении всех этих признаков в Японии кожи называют искусственными, а в европейских странах поромерными или поромериками [3-14].

Простейшее строение синтетических кож схематично представлено на рис.1.1

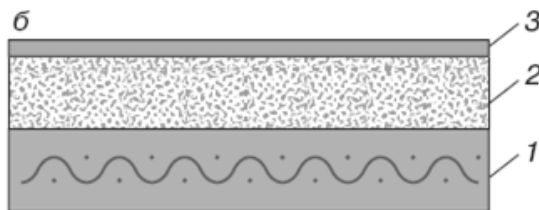


Рис. 1.1 Схема строения многослойной синтетической кожи: 1- нетканная основа, пропитанная раствором ПЭУ; 2- пористый лицевой слой; 3 – отделочный слой.

При создании синтетических кож, как на рубеже зарождения технологии ее производства, так и в настоящее время за прототип принимали натуральную кожу. Этот природный продукт до сих пор недостижим для синтетических конкурентов по своей объемной гидрофильности, обуславливаемой белковой составляющей, гетеропорозности, связанной с наличием трехмерной системы капилляров и анизодиаметричных элементов структуры различных диаметров – крупных, радиусом 10-20 мкм, образованных переплетением пучков волокон, более мелких до 0,6 мкм, находящихся между первичными волокнами, а также более мелких до 0,06 мкм, расположенных между отдельными фибриллами. Все это в сочетании с градиентной морфологией, геометрию которой определяют поры «бутылкоподобного» сечения, диаметр которых уменьшается от бахтармы к лицевой поверхности, превращает натуральную кожу в непревзойденный по степени комфортности материал, призванный работать в контакте с человеком [15-24].

Первым из синтетических аналогов был материал под торговым названием «Корфам», разработанный в 1962 году фирмой «Дьюпонт» США. Материал имел внешний вид и структуру близкие к натуральной коже. Это был первый поромерик со значением паропроницаемости порядка 1, 5 мг/(см²×ч) [25-37]. «Корфам», а также многие подобные материалы, такие как «Азтрэн», «Танера», «Джентра», «Эмпор» (США), «Кларино», «Патора», «Эйкас», «Кордлей» (Япония), «Ксиле», «Скайлен» (Германия), «Ортик»,

«Порвайр» (Англия), «Барекс», «Колатен» (Чехия), «Фаникс» (Румыния), «Полькорфам» (Польша), «Амарета» (Китай), СК-2, СК-8, СК-5, МСК (Россия), несмотря на некоторые различия в рецептурах и технологических приемах их производства, имели крупнопористую структуру с порами радиусом 2–5 мкм, сообщающимися друг с другом более узкими каналами, размером от 0,3 до 1 мкм [38,39]. Удельная поверхность таких СК, рассчитанная сорбционным методом по азоту, составляла порядка 1 – 2 мг/г и практически не отличалась от значений, полученных методом ртутной порометрии, что свидетельствовало об отсутствии в таких материалах микропор размером менее 0,1 мкм.

Согласно вышесказанному большинство разработок последних лет в области создания СК было направлено на решение двух задач – формирование микропористой структуры этих материалов и повышение их гидрофильности.

Так в патенте [40] описана дышащая синтетическая кожа, технология производства которой основана на методе фазового разделения. Для повышения её воздухопроницаемости за счет формирования множества микропор ($d=0,0001 - 0,1$ мм) применяли лазерную технологию *micropored*.

В патентах [41,42] описан способ получения замши. Технология заключается в подготовке полуфабриката синтетической кожи методом пропитки и последующего фазового разделения и нанесением в качестве лицевого слоя композиции следующего состава: полиэфирный сополимер SF-01, бутанол, пигмент и модифицирующая добавка, в качестве которой использовали силиконовый полимер ВУК-959500. Полиуретановая искусственная кожа имела гетеропорозную структуру, высокую износостойкость, морозостойкость, и стойкость к гидролизу.

В патентах [43-45] описан способ изготовления синтетической кожи на основе ткани из ультратонких волокон. Способ включает получение нетканого материала из смеси волокон 70% полиэфир (ПЭ) – 30% полипропилен (ПП) аэродинамическим формированием холста с последующим иглопрокалыванием и термоусадкой, пропитку основы 15%

раствором ПУ с последующей его астабилизацией в структуре нетканого полотна методом фазового разделения и многократное попеременное нанесение лицевого слоя из полимера с низкой и высокой степенью кристалличности для регулирования размера пор.

В патентах [46-48] описан способ получения гидрофилизированной искусственной кожи, сочетающей высокую паропроницаемость, гигроскопичность, влагоотдачу и хорошую органолептику. Технологическая схема включает: нанесение лицевого слоя из раствора полиуретана, модифицированного гидрофильным порошком (порошок из натуральной кожи и/или порошок из шерсти животных) на нетканую основу; структурирование связующего методом фазового разделения в осадительной ванне, содержащей в качестве модифицирующей добавки – протеазы (ферменты способствующие формированию пористой структуры).

В патенте [49] разработана синтетическая кожа с улучшенными показателями гигиенических свойств на основе нового поколения целлюлозных волокон Lyocell [50]. Синтетическая кожа была получена методом фазового разделения раствора полиуретана в среде нерастворителя.

В патенте [51] описан способ получения искусственной кожи на нетканой основе из бикомпонентных волокон типа "острова в море", пропитанной водным раствором поливинилового спирта. После сушки материал обрабатывали парами кипящего толуола для удаления «островов» из бикомпонентного волокна, а затем формировали лицевое покрытие искусственной кожи на основе раствора полиэфируретана, с его последующей астабилизацией методом фазового разделения. Полученная искусственная кожа обладала высокими показателями паропроницаемости и сорбционной емкости по отношению к парам воды.

В патенте [52] приведен способ улучшения гигиенических свойств синтетических кож на волокнистой основе из ультратонких волокон. Способ получения включал получение тончайшего слоя на основе сверхтонких

волокон коллагена, пропитку его раствором гидрофильного полиуретанового латекса и последующее структурообразование сформированной основы.

В патентах [53-58] представлены варианты модификации растворов полиэфируретанов путем введения наноразмерных добавок способствующих повышению стабильности растворов полиэфируретанов и получению на их основе синтетических кож с высокими показателями эксплуатационных свойств. Так, синтетическая кожа на основе полиуретановой суспензии, модифицированная композицией на основе смеси нано серебра и нано диоксида кремния в количестве 1–20% имела высокоразвитую пористую структуру, блестящую поверхность, не выцветала и обладала грязеотталкивающими свойствами.

В патентах [59,60] описана технология производства синтетической кожи методом фазового разделения с использованием в качестве раствора для формирования лицевого покрытия полиэфируретана, модифицированного органическими силоксанами. Получаемые синтетические кожи обладали высокой эластичностью и равномерной сообщающейся микропористой структурой.

В патенте [61] приведена технология производства синтетической кожи методом фазового разделения с использованием в качестве раствора для формирования лицевого покрытия полиэфируретана, модифицированного раствором фиброина шелка. Материал имел высокую механическую прочность и долговечность и был рекомендован для производства одежды, обуви и искусственной кожи медицинского назначения.

В патенте [62] описан способ получения синтетической кожи с высокими показателями паро- и воздухопроницаемости, близкими к показателям натуральной коже. Производство включало нанесение лицевого слоя из раствора полиэфируретана, модифицированного водорастворимым природным полимером (например, крахмалом), на основу из нейлона или полиэстера; структурирование связующего методом фазового разделения в

среде нерастворителя. В результате был получен материал с высокоразвитой пористой структурой.

В патентах [63-66] предложена технология производства СК, включающая получение нетканого материала на основе ультратонких волокон, состоящих из отдельных фибрилл, площадь сечения которых не превышала 27 мкм^2 ; пропитку его раствором полиэфируретана с последующей его астабилизацией методом фазового разделения. Полученная синтетическая кожа имела высокие показатели паропроницаемости, гигроскопичности и сорбционной емкости по отношению к парам воды.

В патенте [67] описан способ получения термоусадочного нетканого материала с регулируемой пористостью для производства синтетической кожи типа замши. Способ получения включал получение волокнистого материала из смеси волокон (полиэтилен/ полиэфир) в отношении (90 - 10) и (65 – 35) с последующей термоусадкой в горячей воде и иглопрокалыванием.

В патентах [68-70] представлены технологии производства нетканых материалов из смеси термоусадочных волокон (сополиэфирные/нейлоновые волокна) с последующей их пропиткой раствором ПЭУ, модифицированным глиоксалевой кислотой. Полученный материал, сформированный методом фазового разделения по утверждению авторов близок по свойствам к натуральной коже.

В патентах [71,72] описан метод, позволяющий легко производить нетканое полотно из ультратонких волокон. Формирование матов из синтетического волокна происходило по технологии спанлейс под действием струй воды, которая расщепляет и перепутывает волокна, формируя, таким образом, нетканый материал, содержащий равномерно распределенные в структуре ультратонкие волокна. Полотно обладает высокой воздухопроницаемостью и прочностью на разрыв и может использоваться для производства искусственной кожи.

В патентах [73-76] описан способ получения нетканого материала для искусственной кожи из ультратонких волокон методом высокоскоростного формования с последующей термообработкой, дублированием двух или более полотен методом иглопрокалывания. Полученный материал обладал низкой плотностью, хорошей гибкостью и высокими показателями физико-механических свойств.

В целом анализ патентной литературы позволяет констатировать существование большого количества модельных схем строения СК, общим для которых является наличие высокоразвитой пористой структуры, способной, при условии гидрофильности полимерной матрицы, обеспечивать влагоперенос одновременно различными способами [15,16] обеспечивая материалу высокие показатели необходимые для комфортной эксплуатации.

Не смотря на многочисленные попытки воссоздания модельных схем, современные синтетические кожи по показателям гигиенических свойств (гигроскопичность 0,5 – 0,9%, сорбционная ёмкость 0,5–1,5 мг/г, паропроницаемость 1,5 –2,5 мг/(см²·ч)) существенно уступают натуральным (гигроскопичность 6,5%, паропроницаемость 5,3 мг/(см²·ч), сорбционная ёмкость 9 мг/г) [77,78].

1.2. Технология электроформования волокон и материалов на их основе

Все попытки видоизменения и разработки новых технологий производства синтетических кож в конечном счете сводятся к инновациям в области создания нетканых основ и применения новых полимерных связующих.

Традиционно для производства синтетических кож использовали и продолжают использовать нетканые материалы с поверхностной плотностью порядка 350-700 г/м², полученные из смеси полиэфирных (ПЭ) (70%) и

полипропиленовых (ПП) (30%) волокон аэродинамическим способом формирования холста с последующим иглопрокалыванием и термоусадкой.

Такие полотна обладают высокой механической прочностью, но достаточно «грубой» пористой структурой, связанной с геометрией исходного волокнистого сырья.

В последнее время с целью создания гетеропорозной структуры синтетических кож иностранные производители все чаще используют бикомпонентные волокна, преимущественно вида «острова в море» [79].

Если говорить о российских разработках, то следует отметить работу авторского коллектива Мизеровского, Почевалова, Козлова, лауреатов государственной премии в области создания СК пятого поколения.

В качестве основы авторы [42] использовали нетканый материал из бикомпонентных волокон структуры «острова» в «море», где в качестве «моря» выступал низкоплавкий ПЭВД (полиэтилен высокого давления), а в качестве «островов» высокоплавкий ПЭТФ (полиэтилентерефталат). Нетканое полотно получали иглопробивным способом формирования холста с последующей пропиткой раствором ПЭУ в ДМФА и его астабилизацией методом фазового разделения в среде нерастворителя. Полученный полуфабрикат обрабатывали в среде кипящего селективного растворителя, который индифферентен к ПЭУ, не является растворителем «островов» и избирательно растворяет только ПЭВД (море). Таким образом «море» исчезает, остаются только «острова», которые образуют в структуре макропористой полиэфируретановой матрицы ультратонкие волокна. Полученная синтетическая кожа, благодаря формируемой макро- и микропористой структуре, обладает высокими показателями паропроницаемости и сорбционной емкости по отношению к парам воды.

Несмотря, в целом, на положительные результаты работы, технология имеет ряд серьезных ограничений, прежде всего по экологическим аспектам, связанным с применением токсичных растворителей в сочетании с высокотемпературными режимами экстракции.

В качестве альтернативы для создания основ синтетических кож большой практический и научный интерес может представлять метод электроформования волокон из растворов полимеров. Это одна из перспективных технологий настоящего времени, которая позволяет получать волокна и волокнистые нетканые материалы с широким диапазоном размера пор, от микро до субмикро и наноразмерного ряда, из растворов различных полимеров [80-84].

Сущность технологии электроформования заключается в формировании волокон и нетканых материалов в результате действия на струю полимерного раствора электрического поля.

При этом в зависимости от аппаратного оформления процесса различают электрокапиллярный, электроаэродинамический, электроцентробежный метод, а также технологию Nanospider ТМ и др.

На (рис. 1.2) изображен элементарный узел электроформования на капиллярной установке.

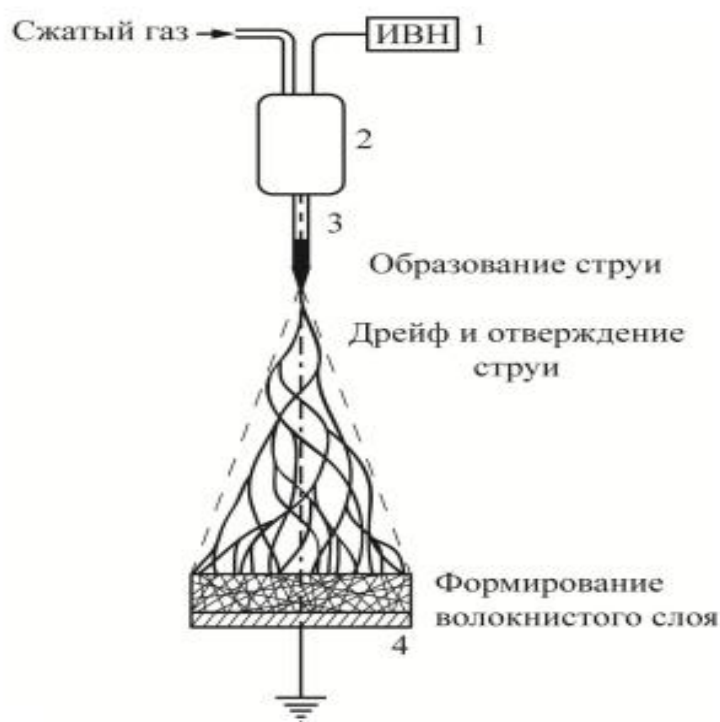


Рис. 1.2. Принципиальная схема процесса электроформования[84]

Приведенная схема является условной и позволяет варьировать взаимное расположение, форму и количество основных капилляров, угол введения прядильного раствора в электростатическое поле и т.д.

На характер процесса электроформования капиллярным методом оказывает влияние ряд рецептурно–технологических факторов, среди которых динамическая вязкость, поверхностное натяжение, удельная электропроводность, термодинамические свойства прядильного раствора (температура кипения при нормальном давлении, упругость насыщенного пара при нормальной температуре), а также такие технические характеристики как геометрия межэлектродного пространства, объемный расход прядильного раствора, электрическое напряжение [85].

Говоря о динамической вязкости прядильного раствора, следует констатировать, что на первой стадии процесса электроформования при выходе прядильного раствора из капилляра вязкость выступает, как нежелательный фактор, увеличивающий потери энергии на преодоление внутреннего трения в жидкой струе, однако со всех других позиций – это не только положительный, но и существенный, и даже решающий фактор для достижения бездефектного прядения. Во-первых, большая вязкость характерна для растворов полимеров более высокой концентрации, что способствует увеличению производительности процесса при одновременном снижении расхода прядильного раствора. Во-вторых, вязкость повышает устойчивость жидкой струи и «гасит» капиллярные волны. В-третьих, большая вязкость прядильного раствора увеличивает его способность противостоять деформационным нагрузкам и кавитации [85].

Диапазон электропроводности растворов, применяемых в процессе электроформования, составляет от 10^{-6} – 10^{-2} См/м. Нижний предел определяется временем релаксации в растворе свободных электрических зарядов под действием внешнего электрического поля. Если это время превышает время деформации жидкой струи под действием электрических сил, то происходит замедление скорости первой стадии процесса. Чем

интенсивнее требуется проводить деформацию, тем выше должна быть электропроводность прядильного раствора, при этом верхний предел ограничен порогом возникновения газового разряда от струи.

Увеличение электропроводности проводят путем добавления в раствор ионогенных веществ. С ростом электропроводности увеличивается вероятность образования нескольких жидких нитей и вероятность отщепления от основной нити множества дочерних, что приводит к увеличению производительности процесса [86].

Относительная диэлектрическая проницаемость тесно связана с электропроводностью, чем она меньше, тем меньше ослабление электрического поля внутри формируемой струи и тем быстрее в ней происходит перенос электрических зарядов. Вместе с тем, вследствие снижения полярности молекул растворителя падает степень диссоциации в нем ионогенных веществ, и соответственно, электропроводность. Поэтому лучшими для прядильного раствора являются значения диэлектрической проницаемости от 5 до 30 [85].

Параметром, определяющий производительность процесса электроформования, является объемный расход прядильного раствора. Его можно менять в широких пределах, имея в виду, что нижнее показание ограничено необходимостью обеспечения стабильности дозирования через тонкий капилляр, а верхнее – временем отверждения волокон, то есть скоростью испарения растворителя и расстоянием между электродами. На практике, объемный расход на один инжектор в электрокапиллярном способе варьируют от 10^{-4} до 10^{-1} см³/с [84,87].

При соблюдении вышеприведенных параметров результатом ЭФ является получение волокон и материалов на их основе с поверхностной плотностью от 20 до 60 м²/г, пористостью в пределах 0,9–0,99 в зависимости от диаметра волокон и широким распределением пор по размерам [88].

Последнее, наряду с объемом, формой пор и удельной поверхностью материалов играют определяющую роль при их использовании в качестве фильтров, мембран технического назначения адсорбентов, клеточных субстратов, подложек для катализаторов, а также в области текстильной и легкой промышленности и т.д. [89-92].

Так, недавно в 2008 году появилась информация о создании совместного предприятия между фирмой Elmarco и Oerlikon Neumag, крупнейшими производителями оборудования для текстильной и легкой промышленности, что стало важной вехой на пути внедрения в промышленное производство технологии электроформования нановолокон. Elmarco уже реализовала несколько линий Nanospider, после того, как они были представлены на выставке INDEX в Женеве в 2005 г.

Компания Finetex, работающая на Филиппинах, имеет в настоящее время три линии для промышленного производства нановолоконных нетканых материалов методом электроформования. Каждая из линий способна производить около восьми миллионов квадратных метров нановолоконного полотна в год. Товарные продукты Finetex производятся преимущественно из полиамида 6.6 в виде рулонов шириной до 1.6 метра и длиной до 500 метров, либо в виде отдельных слоев, дублируемых с другими материалами, используемыми для изготовления прокладочных материалов. Компания считает, что в области производства мембран для технического текстиля их полотна могут занять промежуточное положение по эксплуатационным характеристикам и стоимости, между гидрофильными монолитными видами мембран на основе полиуретана и гидрофобными микрочаистыми мембранами, для изготовления которых используют политетрафторэтилен (ПТФЭ) [93].

Приведенные примеры представляет несомненный интерес и предопределяют необходимость исследования возможности использования нетканых материалов, полученных методов электроформования, для

получения элементов гетеропорозной структуры полиэфируретановых синтетических кож.

1.3. Растворы полиэфируретанов и их применение в производстве синтетических кож

Технология производства современных видов синтетических материалов, в большинстве случаев, предусматривает пропитку основы полимерным связующим и /или нанесение полимерного связующего на заранее подготовленную основу с последующей астабилизацией полимера методом фазового разделения в среде нерастворителя. Исходя из этого макро- и микроструктура такого материала в целом зависит не только от пористой структуры основы, но и от характера пленкообразования полимера в каждом из составляющих его элементов [2].

При производстве различных видов синтетических кож для пропитки и формирования лицевых покрытий в основном используют полиэфируретаны, что связано с преимущественным получением этих полимеров методом полимеризации в растворе органических растворителях, как правило, диметилформамиде, и их потенциальной способности к фазовому разделению в широких пределах варьирования разного рода технологических параметров.

Согласно современным представлениям в области химии, ПЭУ – это сегментированные полимеры, состоящие из жестких (диизоцианатных) и гибких (олигоэфирных) звеньев, обладающих ограниченной взаимной растворимостью [94-106].

Полиэфируретаны синтезируют через стадию преполимера при соотношении групп NCO/OH - от 2:1 до 6:1, при этом в качестве удлинителя цепи используют короткоцепные диолы. В случае применения для синтеза ПЭУ алифатических и циклоалифатических диизоцианатов соотношение

групп -NCO/OH- составляет от 2:1 до 3:1, а удлинителями цепи служат диамины [2,103].

В качестве диизоцианатов для синтеза ПЭУ используют, как правило: 2,4- толуилендиизоцианат (ТДИ), 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), 4,4-дифенилметандиизоцианат (МДИ), а также смесь 2,4 и 2,6-изомеров ТДИ в соотношении 80:20 или 65:35 [2].

Процесс синтеза ПЭУ сводится к предварительному получению раствора преполимера с концевыми изоцианатными группами в диметилформамиде, в который постепенно вводят удлинитель цепи. В результате взаимодействия диизоцианатов с диолами или диаминами происходит удлинение цепи макромолекул синтезируемого ПЭУ, что сопровождается ростом динамической вязкости раствора. Процесс синтеза обрывают введением в раствор моноаминов [105].

Выбор того или иного типа ПЭУ для производства зависит от назначения и условий эксплуатации готового материала. Так, например, при синтезе ПЭУ для одежной синтетической кожи рекомендуется в качестве олигоэфира использовать олигоэтиленгликольадипинат с молекулярной массой 2000; оптимальное соотношение групп -NCO/OH- составляет 2:1. Удлинителями цепи при этом могут служить гликоли [2,106].

Для производства синтетической кожи для верха обуви требуется высокопрочные ПЭУ. В этом случае синтез ведут с использованием сложных олигоэфиров с относительно низкой молекулярной массой и при более высоком соотношении групп -NCO/OH- реагирующих компонентов [107].

Синтезированные промышленные растворы ПЭУ в ДМФА имеют, как правило, концентрацию 25 –30% и динамическую вязкость при температуре 25°C от 10 до 150 Па·с.

Среди стран, поставщиков ПЭУ на мировой рынок, особо следует выделить Японию, США, ФРГ, Италию и Францию. В промышленных масштабах используют такие ПЭУ как Санпрен (Япония), Эластолан (ФРГ),

Мультиранил (США), а также ПЭУ отечественного производства марки Витур (Россия) [108].

Ведущее место по производству растворов полиуретанов в органических растворителях занимает Япония. Японские фирмы производят различного вида растворы, как для пропитки нетканых основ, так и для формирования лицевых покрытий искусственных кож, имеющих мягкий гриф и кожеподобность в сочетании с повышенной износостойкостью. В частности такие свойства характерны для продукции марок Хонниэйс, Резамин, Крисвон, Desmoderm-Granulat 8904, Санпрен [108,109].

Так, например, японская фирма "Калор энд Кемикл" производит полиуретановые одно- и двухкомпонентные системы для формирования лицевых покрытий. Продукция под торговой маркой Резамин в виде 30%-ного раствора в ДМФА, метилэтилкетоне, диоксане используется для формирования пленок с повышенной гидролитической стойкостью, морозостойкостью и стойкостью к растрескиванию. В качестве адгезивов при производстве синтетических кож рекомендуется использовать Резамин МЕ-212 в виде 40%-ного раствора в этилацетате, а также двухкомпонентные системы Резамин ВД-602[109].

Широко применение в производстве синтетических кож нашли полиэфируретаны марки Крисвон фирмы "Дайниппон Индастриз". Так Крисвон 8166 в виде 30%- раствора в ДМФА используют для получения микропористых пленок, обладающих повышенной эластичностью, в том числе при отрицательных температурах [109].

Также широко распространены ПЭУ марки Санпрен, производимые фирмой "Санио Кемикл Индастриз". Их применяют для формирования микропористых покрытий методом фазового разделения. При этом применение данной марки способствует образованию у пленок высокоразвитой гетеропорозной структуры. Покрытия на основе Санпрена отличаются повышенной эластичностью и высоким сопротивлением к истиранию [110]. Именно Санпрены долгое время были основным сырьем для

производства отечественных марок синтетических кож, таких как СК-2, СК-4, МСКНТ и др.

В настоящее время на смену Санпренам пришли отечественные ПЭУ марки Витур Р0112, которые по оценкам многих исследователей значительно уступают в технологическом плане своим зарубежным аналогам и требуют дополнительной модификации в направлении стабилизации пористой структуры, получаемых покрытий, снижения уровня внутренних напряжений на всех стадиях структурообразования и т.д.

Подробный сравнительный анализ растворов марок Санпрен *LQE* и Витур Р01012 проведен в работе [111]. Показано, что полиэфируретан марки Санпрен *LQE* -18 представляет собой линейный полимер, полученный двухстадийным синтезом на основе сложного олигоэфира и диизоцианата со среднемассовой молекулярной массой около 32000. Полиэфируретаны марки Витур производства НПО «Полимерсинтез» г. Владимир получают путем взаимодействия 4,4' - дифенилметандиизоцианата и полиэтиленбутиленгликольадипината при различных соотношениях NCO-индекса: Р 0112 - при соотношении $NCO:OH$ равным 3:1 ($MM = 30000$), Р 6253, при соотношении $NCO:OH$ 5:1. ($MM=37000$). Реологический анализ выбранных растворов показал, что все они в исследуемом диапазоне скоростей сдвига, являются ньютоновскими жидкостями, а увеличение содержания жестких блоков в полимерах приводит к снижению вязкости растворов и увеличению энергии активации их вязкого течения.

Микроструктура всех образцов после сушки характеризуется большим количеством мелких пор, на фоне которых имеют место единичные каплевидные поры, пронизывающие 1/3 толщины образцов. При этом пористость пленок ПЭУ марки Санпрен *LQE*-18 значительно выше пористости пленок, сформированных из Витуров [111].

Исследование материалов, полученных на основе вышеуказанных марок ПЭУ показало, что при фазовом разделении исходных растворов ПЭУ независимо от условий проведения процесса происходит формирование

неоднородных по структуре покрытий, для которых характерен высокий уровень развития внутренних напряжений, большая усадка при сушке (порядка 10-34%), плохая органолептика и склонность покрытий к монолитизации. При этом пленки обладают низкими показателями гигиенических свойств (паропроницаемость $P=1,5-3,2$ мг/ (см²·ч), сорбционная емкость $S_{65}=0,6-4,9\%$) [111].

В работе [112] исследовали растворы ПЭУ, синтезированные на основе сложных полиэфиров отечественного и импортного производства (Витур 0112, Санпрен LQE-18, Крисвон МР-1000, Ларипур 65/85). Установлены способы регулирования реологических свойств растворов и композиций путем введения тонкодисперсных наполнителей марки Арбоцелл, способствующих повышению гигиенических свойств материалов.

В работе [113] проводили исследование реологических свойств концентрированных растворов ПЭУ марки "Резамин" и его смесей с гидрофильными полимерами, такими как пиперилен и полиметакриловая кислота (ПМАК). Установлено, что кривые течения полиуретановых растворов имеют вид, типичный для растворов гибкоцепных полимеров. При этом характер кривых течения растворов смесей зависит от соотношения полимерных компонентов. При большом содержании ПМАК на кривых течения имеет место эффект антитиксотропии, наблюдаемый для растворов гибкоцепных дифильных сополимеров [114,115].

В работах [116-121] исследована возможность повышения показателей гигиенических свойств наполненных полиэфируретановых пленок на основе ПЭУ марки Эстан. В качестве наполнителя применяли катионит КУ-23 (пористый сополимер стирола с дивнилбензолом) влияющий на изменение пористой структуры пленок при деформировании.

В работе [122] для получения синтетических кож с высокими показателями гигиенических свойств использовали ПЭУ гидрофильной природы. Пористые пленки получали методом фазового разделения из 18%-ного раствора ПЭУ в ДМФА путем формирования их в 30% растворе ДМФА

в воде. Данные работы показывают, что высокие показатели гигиенических свойств пористых пленок обусловлены не наличием микропор ($r < 0,1$ мкм), а, по-видимому, такими характеристиками пористой структуры, как сообщаемость пор и относительно большое число сквозных пор и т.д.

В работе [123] осуществлен синтез полиэфируретана с разным соотношением уретановых и полиэфирных блоков, с использованием изоцианатов разного химического состава [124,125].

Известно, что при одностадийном способе синтеза полимер имеет менее упорядоченную структуру и более широкое ММР. Использование Н-МДИ (4,4-дициклогексаметандиизоцианат) взамен МДИ также способствует уменьшению сегрегации жестких блоков. Применение простого олигоэфира дает возможность повысить морозостойкость, гидролизостойкость, устойчивость к микроорганизмам и снизить стоимость полимера. Результаты исследования эксплуатационных свойств пленок, отлитых на основе растворов вышеуказанных ПЭУ показали, что ПЭУ на основе Н-МДИ по физико-механическим показателям близок к ПЭУ Витур, а по гигиеническим значительно превосходит промышленные марки ПЭУ. Полный анализ ПЭУ на основе Н-МДИ и его сопоставление с ПЭУ марки Витур показал, что для получения СК с высокими показателями эксплуатационных свойств можно использовать ПЭУ на основе Н-МДИ с содержанием жестких блоков 40–55%, синтезируемый одностадийным методом на базе простого полиэфира, а процесс структурообразования проводить в "жесткой" осадительной ванне.

В последнее время большое количество зарубежных производителей, выпускающих синтетическую кожу, переходят на применение гранулированных термопластичных полиуретанов (ТПУ), растворяя их в органических растворителях. Это такие ТПУ как Pellethane, Эстан, Рукотан, Ройлар, Цианпрен, Пресколланы, Витур и др. [109,126,127].

Преимущество гранулированных полиэфируретанов заключается в легкости их транспортировки, снижении рисков от попадания влаги, минимальном количестве посторонних примесей, повышенной устойчивости к

гидролизу и возможности приготовления растворов произвольной концентрации.

Так фирма "Б.Ф.Гудрич"(США) выпускает полиуретаны марки Эстан, которые могут перерабатываться методом литья под давлением, экструзией, а также через растворы. Гранулы Эстана можно растворять практически в любом герметически закрытом смесительном оборудовании при температуре не выше 60°C. Исследование паропроницаемости пористых пленок одинаковой толщины на основе Эстанов различного типа показывает, что пленки на их основе имеют наибольшую паропроницаемость [109].

Полиуретаны торговой марки Ройлар производства США применяют для производства искусственных кож на тканевой основе и тентовых материалов[109].

Фирмой "Джон Буль раббер" (Англия) выпускаются полиуретановые эластомеры под торговым названием Пресколланы. Пресколланы отличаются высокой эластичностью, стойки к ионизирующему излучению и обладают большей гидрофильностью[109].

Из отечественных гранулированных продуктов на рынке представлены ПЭУ марки Витур. Витур – это защищенный товарный знак отечественных полиуретанов, выпускаемых ООО НПФ «ВИТУР» [128]. Они применяются для переработки методом литья под давлением, экструзией. Витур поставляется в виде гранул цилиндрической или линзовидной формы. В зависимости от требований к качеству готовых изделий к основному грануляту может добавляться до 30 % вторичного продукта, который должен соответствовать исходному материалу по типу и твердости. Термопластичные полиуретаны Витур не представляют опасности для окружающей среды [127,129,130].

Для производства полиуретанов марки Витур используют следующие исходные компоненты (табл. 1.1).

Наиболее распространенными марками Витура производства НПО«Полимерсинтез» г. Владимир являются Витур ТМ-1413-85 - продукт

Таблица 1. 1 Характеристика исходных компонентов для синтеза полиуретанов*

Наименование сырья	Отраслевой стандарт (ТУ)	Показатели обязательные для проверки	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями
Полиэфир П-6 или ОМА-1950	ТУ 38.103582-85 ТУ-2226-002-5062854-00	Массовая доля гидроксильных групп, воды %	1,6 -1,9 не более 0,05
1,4-бутандиол марки Б	64-5-65-80 или импорт	Массовая доля воды, %	Не более 0,1
4,4 -дифенилметан-диизоцианат	Импортный ТУ-113-03-29-3-84	Прозрачный расплав при (60±2)°С	прозрачный
Смазка Циатим 221/904	ГОСТ 9433-80	-	-
азот	ГОСТ 9293-74	-	-

***[180].**

взаимодействия 4,4' - дифенилметандиизоцианата и полиэтиленбутиленгликольадипината при соотношении $NCO:OH$ равным 1:1, получаемый одностадийным синтезом (среднемассовая молекулярная масса продукта составляет около 40000) и Витур ТМ-0533-90, также полученный одностадийным синтезом при взаимодействия 4,4' - дифенилметандиизоцианата и полиокситетраметилениленгликоль (олигомер тетрагидрофурана) при соотношении групп $NCO:OH$ равным 1:1 (среднемассовая молекулярная масса продукта составляет около 40000) [131].

Свойства вышеуказанных полимеров представлены в табл. 1.2,1.3.

Таблица 1.2. Свойства ПЭУ марки Витур ТМ-0533-90

Наименование параметра	Значение
Минимальная условная прочность при растяжении, МПа	28
Минимальное относительное удлинение при разрыве, %	550
Твердость по Шору А., усл. ед.	90-97
Минимальное сопротивление раздиру, Н/мм	90
Показатель текучести расплава, г/10 мин	1-15
Минимальное условное напряжение при 100% удлинении, МПа	7,0
Температура эксплуатации, °С: мин./макс.	-40 - +80

Таблица 1.3. Свойства ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85

Наименование параметра	Значение
Минимальная условная прочность при растяжении, МПа	30
Минимальное относительное удлинение при разрыве, %	400
Твердость по Шору А., усл. ед.	83-87
Минимальное сопротивление раздиру, Н/мм	90
Показатель текучести расплава, г/10 мин	1-15
Минимальное условное напряжение при 100% удлинении, МПа	7,0
Температура эксплуатации, °С: мин./макс.	-30 - +80

В обозначении марок первые две цифры указывают на номер разработанной рецептуры. Третья – на тип применяемого сложного полиэфира. Четвертая – на удлинитель цепи (бутандиол). Две последние цифры в обозначении марок характеризуют твердость материала.

1.3. Закономерности и особенности формирования пористых структур из растворов ПЭУ методом фазового разделения в среде нерастворителя

В настоящее время микропористую структуру синтетической кожи формируют методом фазового разделения растворов ПЭУ [132].

Метод фазового разделения заключается в постепенной замене растворителя полимера – ДМФА, нерастворителем – водой, и выделением вследствие этого полимеров в виде твердой фазы. Диффузионное обогащение нерастворителем приводит к переходу раствора из стабильного состояния в метастабильное, а затем к выделению ПЭУ [132, 133].

Фазовое разделение растворов полимеров может протекать по бинодальному или спинодальному механизмам, что зависит преимущественно от степени отклонения системы от состояния, соответствующего переходу из одно– в двухфазную область [134-136]. В однофазном растворе полимера, переведенного путем изменения

технологических параметров в метастабильную область, заключенную между бинодалью и спинодалью, возможны два варианта возникновения и роста зародышей второй фазы: преимущественное образование и рост зародышей низкоконцентрированной по полимеру фазы или преимущественное образование и рост зародышей высококонцентрированной фазы.

Если система попадает в область под спинодаль, то разделение системы на две фазы происходит по механизму спинодального распада [137]. При данном механизме фазового разделения составы фаз изменяются от среднего в обоих направлениях до достижения равновесного состояния [138].

Микропористую структуру синтетической кожи формируют преимущественно по бинодальному (синонимы: нуклеофильному или зародышевому) механизму. Этот процесс имеет два основных этапа: осуществление фазового распада в системе с получением студня каркасной структуры и удаление низкомолекулярной фазы из системы. При этом в процессе массопереноса происходит диффузия осадителя в раствор полимера и встречная диффузия растворителя в осадительную ванну. Предполагается [139], что коэффициент диффузии осадителя и растворителя близки по своим значениям. Если при двухфазном состоянии системы возможно ее затвердевание, то при превышении скорости диффузии потока осадителя над потоком растворителя формируется рыхлый высокопористый материал [140].

Процесс структурообразования начинается в поверхностных слоях пленки и распространяется вглубь. Это приводит к образованию многослойной пористой структуры. Быстро выделяющийся полимер на границе контакта растворитель–нерастворитель образует более плотный слой. Медленно выделяющийся полимер на границе с подложкой образует более пористую структуру. Внутренние слои имеют некоторую промежуточную пористость. При этом, чем выше осаждающая способность нерастворителя, тем более ярко выражены эти слои [139].

В мягких условиях из-за малой скорости фазовых превращений формируется более равномерная структура, так как длительное нахождение

системы в студнеобразном состоянии создает условия для получения более упорядоченной полимерной фазы с наиболее низкими внутренними напряжениями. В таких условиях достигается высокая общая пористость материала.

Фазовое разделение в жестких условиях происходит по механизму, близкому к спинодальному, что способствует образованию более крупных, различающихся по морфологии полостей.

Существуют разные подходы к объяснению влияния условий структурообразования на свойства пористой структуры полимерных пленок. Полагают, что в областях, где вследствие диффузии в растворе полимера он оказался пересыщенным по полимеру, образуются участки, в которых среднее "время жизни" контактов полимер–полимер превышает среднее "время жизни" контактов полимер–растворитель. Эти участки являются зародышами каркасной фазы. Скорость прохождения этой стадии зависит от растворимости полимера в данных условиях. Чем хуже растворимость полимера, тем быстрее идет процесс на этой стадии. Для системы с верхней критической температурой растворения при повышении температуры должно замедляться образование зародышей каркасной фазы, что приведет к уменьшению их количества в одном и том же объеме [141]. Наряду с формированием каркасной фазы, пересыщению рабочих растворов и ускорению их разделения на фазы способствует также повышение концентрации полимера [142].

В случае переработки растворов полимеров методом фазового разделения в среде нерастворителя степень структурообразования макромолекул в растворе может тем или иным образом влиять на кинетику их застудневания при фазовом разделении и влиять на характер пористой структуры готовых пленок [143]. На первой стадии фазового разделения ПЭУ из раствора выделяются жесткие труднорастворимые уретановые сегменты, водородные связи между которыми способствуют созданию жесткого каркаса. Далее, при обогащении нерастворителем, на этот каркас выделяются гибкие сегменты. Весьма важно, чтобы самоассоциация жестких сегментов ПЭУ

успевала произойти в формирующейся твердой фазе. Невысокая скорость формирования этой фазы способствует образованию более крупных блоков жесткого каркаса [132,144].

Изменяя условия фазового разделения, можно в широких пределах регулировать структуру пленок на различных морфологических уровнях и, следовательно, их свойства. В табл.1.4. приведены обобщенные данные зависимости характера пористой структуры ПЭУ пленок от условий их формирования методом фазового разделения.

Видно, что увеличение температуры в осадительной ванне при неизменном составе приводит к получению пленок с более крупными порами. У таких пленок показатели физико-механических свойств хуже, чем у пленок, сформированных в других условиях, а показатели гигиенических свойств существенно выше. Увеличение содержания ДМФА в осадительной ванне с одновременным повышением температуры ухудшает показатели гигиенических свойств пленок, а показатели физико-механических свойств увеличиваются в несколько раз.

Характер пористой структуры пленок I и II типов позволяет получать на их основе материалы типа замши и велюра. Такие материалы используются при изготовлении модельной женской обуви.

Пористые пленки III и IV типов применяются для изготовления искусственной кожи с гладкой и тисненной поверхностями. Эти искусственные кожи используются при изготовлении обуви, кожгалантерейных изделий, а также в качестве обивочных материалов [109].

В случае астабилизации пропитанной нетканой волокнистой основы 30% -ным водным раствором диметилсульфоксида при температуре 35°C в течении 30 мин. формируется поверхностный слой с крупнопористой структурой, состоящей из тонких и длинных пор. После снятия слоя лицевой пленки на толщину 0,18 мм получают замшевидный материал [109].

**Таблица 1. 4. Условия формирования пористых пленок,
полученных методом фазового разделения**

Показатель	Тип пленки			
	I	II	III	IV
Температура раствора, °С	40	40	50	50
Температура осадительной среды, °С	27	85	45	63
Состав осадительной среды	30%-ный водный раствор ДМФА	30%-ный водный раствор ДМФА	50%-ный водный раствор ДМФА	50%-ный водный раствор ДМФА
Толщина слоя раствора, мм	1	1,2	0,8	0,8
Характер пористой структуры	Очень мелкие поры	Очень крупные поры, видимые невооруженным глазом	Мелкие поры	Мелкие поры

При изготовлении гладкой искусственной кожи, применяемой для верха обуви, к раствору полиуретана на основе олигокапролактона добавляют 10%-ный раствор лауриновой кислоты и 3%-ный раствор стеариновой кислоты, а астабилизацию проводят в среде 50%-ного водного раствора диметилсульфоксида [109].

Таким образом, в литературном обзоре изложены общие подходы к производству современных синтетических кож. Показано, что все разработки такого рода материалов базируются на реализации принципа направленного структурообразования в каждом из составляющих элементов этих многослойных волокнисто–пористых композитов и решают задачу сочетания в материале высокопористой гетеропорозной структуры и высоких показателей эксплуатационных свойств.

В литературном обзоре проанализирована технология электроформования волокон из растворов полимеров, как возможный альтернативный способ производства основ для синтетических кож, а также показана перспективность применения новых марок полиэфируретанов, имеющих изначально литьевое назначение и ранее не используемых в растворных технологиях.

Исходя из вышесказанного была поставлена задача разработки видоизмененной технологии получения полиэфируретановых синтетических кож с высокими показателями эксплуатационных свойств на основе волокнистых полотен, полученных методом электроформования, и новых отечественных ПЭУ.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

В качестве основных **пленкообразующих** в работе использовали растворы полиэфируретанов:

полиэфируретан марки Витур ТМ-1413-85 (НПО «Полимерсинтез» г. Владимир) - продукт взаимодействия 4,4' - дифенилметандиизоцианата и полиэтиленбутиленгликольадипината при соотношении $NCO:OH$ равным 1:1. Витур получают одностадийным синтезом. Среднемассовая молекулярная масса продукта составляет около 40 кДа.

полиэфируретан марки Витур ТМ-0533-90 (НПО «Полимерсинтез» г. Владимир), полученный одностадийным синтезом, продукт взаимодействия 4,4' - дифенилметандиизоцианата и полиокситетраметилениленгликоль (олигомер тетрагидрофурана), при соотношении групп $NCO:OH$ равным 1:1. Среднемассовая молекулярная масса продукта составляет около 40кДа.

полиэфируретан марки Витур Р 0112 (НПО «Полимерсинтез» г. Владимир) - продукт взаимодействия 4,4' - дифенилметандиизоцианата и полиэтиленбутиленгликольадипината при соотношении $NCO:OH$ равным 3:1. Витур Р0112 получают двухстадийным синтезом. Среднемассовая молекулярная масса продукта составляет около 30 кДа.

Все ПЭУ использовали в виде растворов в ДМФА 15% концентрации.

В качестве **растворителя** ПЭУ в работе использовали **N,N-диметилформамид** $(CH_3)_2NCHO$ – органический растворитель, $t_{пл} = -61^{\circ}C$, $t_{кип} = 153^{\circ}C$, $d_4^{25} 0.9445$, $n_D^{20} 1.4269$, совместимый с водой, органическими растворителями.

Для **получения нетканых материалов** использовали метод электроформования.

Состав формовочного раствора:

полиамид 6/66 - смешанный полиамид синтезированный на основе АГ-соли (соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина) и ϵ -капролактама. Полиамид 6/66 отличается меньшей степенью кристалличности, повышенной гидрофильностью, низкой температурой плавления (160-180°C), лучшей растворимостью (растворим в водно-спиртовом растворе), меньшей прочностью, но большей эластичностью по сравнению с однородными полиамидами.

В качестве **растворителя ПА 6/66** использовали смесь этанол-вода при содержании спирта 70%.

В качестве **нетканых волокнистых основ** применяли:

нетканый материал (ОАО «Монтем»), представляющий собой нетканое иглопробивное полотно на основе смеси полиэфирных, толщиной 1,7 дтекс и длиной 38 мм, и полипропиленовых, толщиной 1,3 дтекс и длиной 38 мм, волокон в соотношении 70:30.

2.2. Методы исследования

Динамическую вязкость растворов измеряли на ротационном вискозиметре «Реотест 2-1» с рабочим узлом цилиндр-цилиндр при температуре 25 °С в диапазоне скоростей сдвига 1-400 с⁻¹. Отношение радиусов внутреннего и внешнего цилиндров составляло 1,06. Точность задания температуры $\pm 1^\circ\text{C}$.

Эффективную динамическую вязкость рассчитывали по формуле:

$$\eta = \alpha z / \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

где η – эффективная вязкость, Па·с; α – показатель отклонения стрелки прибора (безразмерная величина); z – постоянная вискозиметра, зависящая от применяемого диапазона работы и вида цилиндров, Па (паспортная величина); $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с⁻¹.

Определение электропроводности полимерных растворов проводили при помощи кондуктометра Эксперт-002, в комплект которого входит щуп со стеклянным наконечником с впаянными электродами, изготовленными из платины для понижения поляризационного сопротивления, чем резко повышают площадь поверхности электродов, снижая плотность протекающего тока.

Измерение проводили следующим образом: щуп опускали в колбу с раствором, после установления на дисплее стабильного показания записывали искомое значение.

Определение осаждающей способности нерастворителей оценивали по индексу высаждения полиэфируретановых растворов [106]. Точку высаждения определяли титрованием 20% растворов соответствующими осадителями при температуре 20⁰С при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Количество нерастворителя, вызывающее астабилизацию раствора, определяли визуально.

Определение границы фазовой устойчивости в системе ПЭУ-ДМФА-вода проводили методом анализа фазовых диаграмм, построенных по точкам помутнения (метод Алексеева). Точки помутнения определяли визуально при титровании растворов полиэфируретанов смесью ДМФА-вода.

Исследование кинетики фазового разделения проводили по методу перемещающейся оптической границы [109]. Каплю полимерного раствора помещали в диффузионную ячейку, представляющую собой плоский капилляр, образованный двумя параллельно расположенными пластинами из оптического стекла. В ячейку вводили избыток осадителя и с помощью микроскопа снабженного микрометрической насадкой, наблюдали за скоростью продвижения границы «прозрачное-мутное». Скорость перемещения границы фазового разделения растворов описывали уравнением:

$$X = d\sqrt{t} \quad (2.2)$$

где X - величина перемещения границы, мм; t – время, мин; d – коэффициент пропорциональности.

Определение линейных размеров нетканых материалов осуществляли по ГОСТ 15902.1-80 с помощью измерительных средств длины и ширины образца после релаксации в стандартных климатических условиях (относительная влажность 65% и температуре 20°C).

Для измерения линейных размеров использовали измерительную линейку длиной 30 см и ценой деления 1 мм. Длину и ширину определяли в трех точках и вычисляли среднее значение.

Определение толщины материалов осуществляли измерением расстояния между параллельными площадками, соприкасающимися с пробой под определенным давлением (ГОСТ 12023-66 - для нетканых материалов, ГОСТ 17073-71 - для искусственных кож). Для определения толщины образца использовали толщинометр ТТМ-1, обеспечивающий измерение толщины до 30 мм, при удельном давлении до 11 кПа и площади 2 и 5 см².

Поверхностную и объемную плотность нетканого материала определяли по ГОСТ 15902.1-80. Образцы вырезали в виде квадратов со стороной 10 см. и определяли линейные размеры и толщину. Далее их взвешивали на электронных весах с точностью до 0,001 г.

Поверхностную плотность образцов $\rho_{\text{пов}}$ (г/м²) вычисляли по формуле:

$$\rho_{\text{пов}} = \frac{m}{L \times b} \quad (2.3)$$

где: m – масса образца, г; L – длина образца, м; b – ширина образца, м.

Объемную плотность образцов $\rho_{\text{об}}$ (г/см³) вычисляли по формуле:

$$\rho_{об} = \frac{m}{L \times B \times b} \quad (2.4)$$

где: m – масса образца, г; L – длина образца, см; B – ширина образца, см; b – толщина образца, см.

Усадку материалов оценивали по изменению их линейных размеров согласно формуле:

$$L = \frac{l-l_0}{l_0} \times 100 \% \quad (2.5)$$

где l_0 – линейный размер образца до процесса сушки, мм; l – линейный размер образца после сушки, мм.

Определение истинного и открытого объема капилляров нетканого материала проводили путем измерения массы материала до и после его погружения в воду.

Поглощающую способность образцов Q выражали в граммах поглощенной жидкости на грамм массы образца и определяли по формуле:

$$Q = (m_2 - m_1) / m_1, \quad (2.6)$$

где: m_1 и m_2 – соответственно масса образца до и после погружения в жидкость.

Значения истинного объема капилляров V_u (в см^3) и долю объема капилляров от общего объема холста W_u (в %) определяли по формулам:

$$V_u = V_1 - \frac{m_1}{\rho} \quad (2.7)$$

$$W_u = \frac{V_u}{V_1} \times 100 \quad (2.8)$$

где V_1 – объем образца, см^3 ; m_1 – масса образца, г; ρ – плотность смеси

волокон, определенная пикнометрическим способом и равная $1,32 \text{ г/см}^3$.

Определение открытого объема капилляров нетканого полотна (V_k) и доли открытого объема капилляров от общего объема материала (W_k) осуществляли по следующим формулам:

$$V_k = \frac{m_2 - m_1}{\rho_v} \quad (2.9)$$

$$W_u = \frac{m_2 - m_1}{V_1} \quad (2.10)$$

где m_2 – масса образца после выдержки в жидкости, г; ρ_v – плотность жидкости; V_k – объём образца после пропитывания, см^3 .

Метод определения капиллярности. Капиллярность текстильных материалов определяют по ГОСТ 3816 – 81. Капиллярность – способность материала поглощать и переносить влагу на какую-либо высоту (h) под действием сил капиллярного впитывания.

Капиллярность определяли для образцов прямоугольной формы размерами 30×150 мм и толщиной 10 мм. Число параллельных опытов составляет 5.

Если толщина менее 10 мм, то капиллярность войлока определяют при фактической его толщине.

Для испытания капиллярности материала один конец образца закрепляли в штативе, а другой располагали над емкостью с жидкостью так, чтобы поверхность нижнего основания образца соприкасалась с поверхностью жидкости.

Температура жидкости в течении испытания поддерживали постоянной в пределах $90 - 100^\circ \text{C}$. В качестве жидкости используется техническое масло (для иглопробивного нетканого материала) и вода (для волокнистого материала на основе ПА).

Степень капиллярности нетканого материала определяли высотой, подъема жидкости в течении 5, 10, 20 и 60 мин. Измерение высоты производили в трёх местах с каждой стороны пробы.

Далее строили график зависимости высоты впитывания жидкости нетканым материалом от времени и обрабатывали экспериментальные данные по уравнению:

$$l = l_m * t / t_0 + t, \quad (2.11)$$

где l – высота подъема жидкости по образцу ткани t ; l_m – максимальная высота подъема жидкости; t_0 – время заполнения половины высоты максимального подъема жидкости по ткани.

Значения $t/l_5, t/l_{10}, t/l_{20}, t/l_{60}$ рассчитывали из графика.

Далее рассчитывали параметры ($r_m, \cos\theta, l_m$) капиллярной структуры нетканого полотна по результатам смачивания жидкости на основе ее физико-химических параметров по маслу для нетканой волокнистой основы: плотность – 849 кг/м^3 , вязкость – $4,11 \cdot 10^{-3} \text{ Нс/м}^2$, поверхностное натяжение – $42,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж / м}^2$) и по воде для волокнистого материала на основе ПА: 1000 кг/м^3 , вязкость – $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ Нс/м}^2$, поверхностное натяжение – $72,8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж / м}^2$).

Значение предела максимального подъема жидкости по образцу l_m рассчитываем по графику:

$$t_0 = b * l_m, \quad (2.12)$$

где b – координата точки пересечения графика с осью t/l

$$k = 1/t_0 \quad (2.13)$$

По найденным значениям l_m и t_0 по уравнению рассчитываем величины l_p :

$$l_p = l_m * k * t / 1 + k * t \quad (2.14)$$

Экспериментальная погрешность не превышала 10%, поэтому из уравнения 2.14 рассчитывали время, необходимое для подъема масла на высоту $l = 0,90 l_m$:

$$0,90 = t_{0,90} / t_0 + t_{0,90} \quad (2.15)$$

Минимальный размер капилляров находили по уравнению

$$l_m * \ln [l_m / l_m - l_i] - l_i = r^2 * \rho * g / 8\eta * t, \quad (2.16)$$

где l_m – максимальная длина заполнения капилляров в ткани, соответствующая высоте поднятия жидкости по капилляру при установившемся равновесии; r – радиус капилляра; ρ – плотность жидкости; η – вязкость жидкости.

$$r_m^2 * \rho * g / 8\eta * t = l_m * \ln [l_m / l_m - 0,90 l_m] - 0,90 * l_m = 1,4 * l_m$$

Откуда выражаем

$$r_m^2 = 1,4 * l_m * 8\eta / \rho * g * t_{0,90}, \quad (2.17)$$

Косинус краевого угла смачивания рассчитывали по уравнению Жюрена при $h = l_m$:

$$H = 2\delta \cos\theta / \rho g r_k, \quad (2.18)$$

где ρ – плотность, g – ускорение свободного падения, r_k – радиус капилляра, θ – краевой угол смачивания, σ – поверхностное натяжение

$$\cos\theta = l_m * \rho * g * r_m / 2\delta \quad (2.19)$$

Определение показателя паропроницаемости проводили по ГОСТ 22900-78. Расчет паропроницаемости осуществляли по формуле:

$$\Pi = \frac{m_1 - m_2}{S * \tau} \quad (2.20)$$

где: Π – паропроницаемость, мг/см² * час ; m_1 и m_2 – масса стаканчика до и после помещения в эксикатор на 18 часов соответственно; S – рабочая площадь образца ; τ – время проведения испытания (18 часов).

Определение показателей гигроскопичности и влагоотдачи проводили по ГОСТ 8971-78. Расчет гигроскопичности и влагоотдачи осуществляли по формулам:

$$\Gamma = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (2.21)$$

где: Γ – гигроскопичность, % ; m_1 и m_2 – масса образца до и после помещения в эксикатор соответственно.

$$B = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times 100\% \quad (2.22)$$

где: B – влагоотдача, % ; m_2 и m_3 – масса образца до и после высушивания при комнатной температуре соответственно

Определение сорбционной емкости материалов проводили по ГОСТ 8971-78. Из испытуемого материала вырезали образцы размером 5x5 см и подвергали их взвешиванию на аналитических весах после кондиционирования. Затем образцы помещаются в эксикаторы с разной степенью относительной влажностью воздуха, которая соответствовала следующим концентрациям растворов серной кислоты: 9,7%, 35,40%, 46,50%, 58,60%, 65,00%, 84,40%. Нулевая влажность создавалась концентрированной серной кислотой, а 100%-ная влажность – насыщенными парами воды при 20-22 °С.

Образцы взвешивали через каждые 30 минут до постоянной массы. Замеры проводили на аналитических весах через 1 сутки, 5 суток и 7 суток с точностью до 0,0001 г.

Сорбционную емкость рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2.23)$$

где: C – сорбционная емкость, %; m_0 – масса исходного образца, термостатированного в эксикаторе с концентрированной серной кислотой H_2SO_4 до постоянной массы, г; m_1 – масса образца увлажненная в эксикаторе с определенной влажностью до постоянной массы, г.

Деформационно-прочностные характеристики нетканых материалов определяли на модернизированной механической разрывной машине РМИ-250.

Для испытаний вырезали образцы (по 3 образца от каждого вида материала) в одном направлении с рабочим участком прямоугольной формы. Размер каждого образца 100×10 мм, рабочий участок 50×10 мм. Образцы, предназначенные для испытаний, не имели дефектов. Для испытаний отбирали образцы, толщина которых отличалась от толщины самого тонкого образца не более чем на 10%.

На штанге маятника машины РМИ-250 закрепляли груз, соответствующий ожидаемой нагрузке. Затем проверяли работу рабочей стрелки шкалы силоизмерителя и устанавливали ведущую и ведомую стрелки на ноль. Для установления необходимого расстояния между зажимами стойку с нижним зажимом перемещали в крайнее верхнее положение и закрепляли образец в нижнем зажиме, подвеску верхнего зажима фиксировали арретиром. После закрепления образца подвеску освобождали. Указатели удлинения устанавливали по меткам рабочего участка образца. После включения наблюдали за растяжением образца и движением стрелки силоизмерителя.

После разрушения образца машину останавливали. Нагрузку F_p в ньютонах и показания длины образца в момент разрыва в миллиметрах фиксируют на экране ПК.

Предел прочности при растяжении в МПа рассчитывали по формуле:

$$\sigma_p = F_p / S_0 \quad (2.24)$$

где F_p - нагрузка, вызывающая разрушение образца, Н; S_0 - площадь поперечного сечения участка недеформированного образца, мм².

Относительное удлинение при разрыве в %:

$$\varepsilon_{\text{отн}} = \frac{l-l_0}{l_0} \times 100\% \quad (2.25)$$

где l_0 – длина рабочего участка недеформированного образца до растяжения, мм; l – длина участка образца в момент разрыва, мм.

Исследование структуры нетканых материалов проводили методом электронной – сканирующей микроскопии с применением микроскопа PHENOM позволяющего осуществлять просмотр широкого спектра образцов с минимальными затратами на подготовку. Образцы монтировали в уникальном держателе, который допускал габаритные размеры образцов вплоть до 25 мм в диаметре и до 35 мм в толщину. Основные характеристики микроскопа: разрешение изображений 2048 x 2048 pixels; пространственное разрешение 30nm.

Метод цифровой обработки изображений. Применяли для получения количественной информации о микроструктуре пористых образцов. Система включала в себя компьютер с процессором, снабженный устройством сопряжения для ввода изображений с телекамер и с растровых электронных микроскопов.

После передачи изображения объекта в компьютер оно корректировалось и обрабатывалось с помощью программного обеспечения. Программные средства позволяли выделить из изображения определенные фрагменты для анализа (поры, частицы, включения и т.д.) и провести полный морфологический анализ микроструктуры с получением значений пористости, суммарной площади и общего периметра пор, числа пор, размера и коэффициента формы одной поры, распределение пор по размерам и по форме.

Метод низкотемпературной сорбции азота. Применяли для определения размера пор образцов в диапазоне от 1 нм до 100 нм.

Использовали автоматический быстродействующий анализатор удельной поверхности Gemini VII 2390 фирмы «Micromeritics» (США) с диапазоном измерений удельной поверхности от 0,001 до 1500 м²/г.

Метод ртутной порометрии. Использовали для определения размера пор образцов в диапазоне от 3 нм до 300 мкм и их удельной поверхности. Использовали автоматический поромер фирмы «Micromeritics» (США) *Pore Sizer 9300* при предельном давлении 200 МПа с прикладным пакетом программ, позволяющим определять интегральный объем пор, распределение пор по размерам, удельную поверхность образцов.

Метод жидкостной пикнометрии. Использовали для определения истинной плотности пористых образцов. Исследования проводили на приборе *ПЖ-2-25 КИШ*. Минимальный объем образца составлял 25 см³.

Методика получения синтетических материалов

Поскольку полиэфируретаны, используемые в работе представляли собой промышленный гранулят, с целью их дальнейшего применения в качестве растворов для пропитки, проводили процесс растворения. В круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 50 грамм гранулированного ПЭУ и 200 мл ДМФА. Раствор готовили при интенсивном перемешивании в течение 2 часов на водяной бане при температуре 90°C.

Технология изготовления синтетических материалов заключалась в следующем.

На первом этапе, заранее полученное нетканое волокнистое полотно на основе ПА, пропитывали 15% раствором ПЭУ в ДМФА.

Затем проводили фазовое разделение, промывку и сушку. В качестве осадителя для проведения процесса фазового разделения использовали воду и водные растворы ДМФА в соотношении: 10/90, 20/80 и 30/70. Температуру осадительной ванны варьировали от 20 до 80 °С. Промывку осуществляли в ваннах с проточной водой при T=25°C, сушку в термостате при температуре 100 °С.

Математическую обработку результатов испытаний - определение средних значений показателей, коэффициентов парной корреляции и доверительных интервалов проводили для уровня вероятности 0,95 в соответствии с [145]. Погрешность измеряемой величины определяли по формуле:

$$\delta = t \cdot s, \quad (2.26)$$

где t – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95; s – средняя квадратичная ошибка измерений.

$$S = \pm \sqrt{\sum (\Delta a_i)^2 / n(n-1)}, \quad (2.27)$$

где Δa_i – разность между среднеквадратичным значением и данным измерением.

При планировании экспериментов пользовались ортогональными планами типа 2^n [146]. Для оценки воспроизводимости опытов в каждой точке плана проводили не менее трех раз.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НЕТКАНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

3.1. Исследование рецептурно–технологических параметров процесса электроформования волокон для получения нетканых основ синтетических кож

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 2–3 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 нетканых полотен в ДМФА, учитывая их последующую пропитку раствором ПЭУ, а также обеспечения гидрофильности готовым материалам для их комфортной эксплуатации в контакте с человеком.

Из широкого круга 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, полиамид не растворим в ДМФА и 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. Удельная объемная электропроводность растворов ПА, не зависимо от концентрации полимера оставалась практически неизменной и составляла 0,11 См/м.

При выборе концентрации прядильных растворов, исходили из значения их вязкости, как лимитирующего параметра, влияющего на процесс струеобразования и структурные характеристики волокна и нетканых холстов.

Согласно теоретическим предпосылкам для бездефектного формования волокон и получения полотен по электрокапиллярному методу вязкость должна находиться в диапазоне от 0,1 до 1,0 Па·с [86,147].

На рис. 3.1 приведены результаты влияния концентрации растворов полиамида на их вязкость и предполагаемая область устойчивого электроформования (область 2).

На рис. 3.2–3.5 представлена микроструктура нетканых материалов, полученных из растворов полиамида 12,14,15 и 26% концентрации.

Видно (рис.3.2), что процесс электроформования волокна из раствора полиамида 12% концентрации ($\eta = 0,04$ Па·с , $\gamma = 0,11$ 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. Диаметр волокон составляет в среднем 0,3 мкм.

Процесс волокнообразования из раствора полиамида 14 % концентрации носит стабильный характер и происходит формирование волокнистого материала с нерегулярным и неплотным переплетением волокон. Средний диаметр получаемых волокон составляет 0,8 мкм (рис.3.3).

Так же стабильный процесс волокнообразования наблюдается из растворов полиамида 15% концентрацией (рис. 3.4). Полученный волокнистый материал обладает более плотным и регулярным переплетением волокон, диаметр которых немного больше по сравнению с материалом из раствора ПА 14 % концентрации и составляет 1,3 мкм.

В случае выхода за верхнюю границу теоретического значения вязкости для 26% раствора ПА ($\eta = 1,7$ Па·с), несмотря на визуальную стабильность процесса прядения, происходит формирование волокнистого холста с локальными неоднородностями в виде лент и перепутанных клубков. Средний диаметр получаемых волокон составляет 1,5 мкм (рис. 3.5)

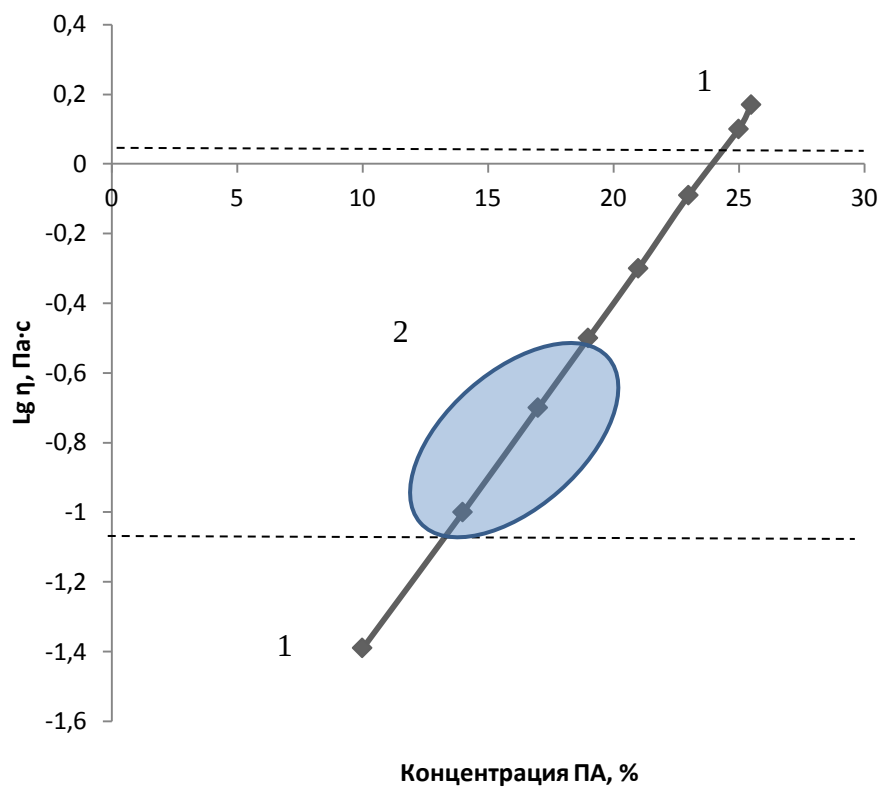


Рис. 3.1. Концентрационная зависимость вязкости раствора ПА: 1 - область неустойчивого и 2 – устойчивого электроформования.

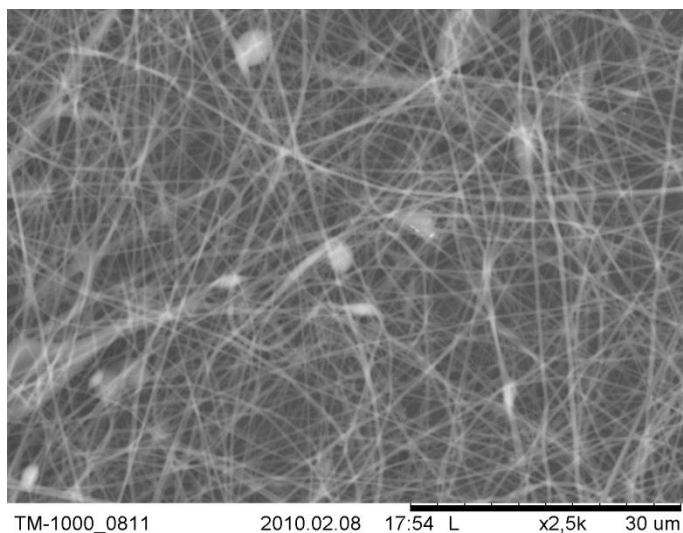


Рис. 3.2. Микрофотографии волокон нетканого материала из раствора ПА 6/66. Концентрация– 12%; вязкость- 0,04 Па·с; Увеличение x2500.

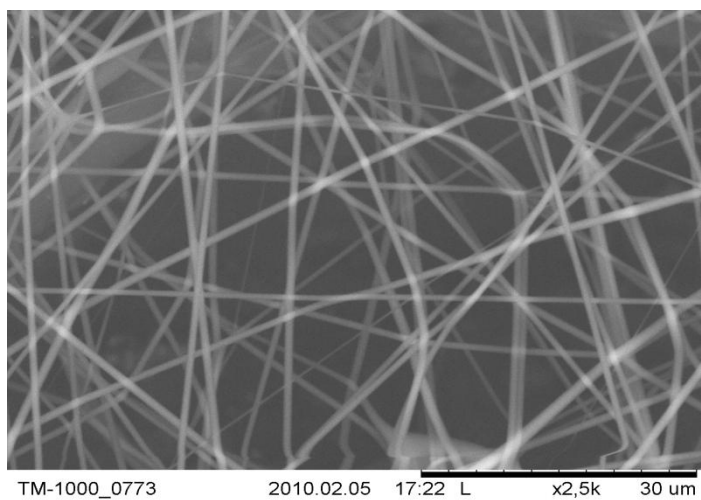


Рис. 3.3. Микрофотографии волокон нетканого материала из раствора ПА 6/66. Концентрация – 14%; вязкость- 0,2 Па·с;. Увеличение x2500

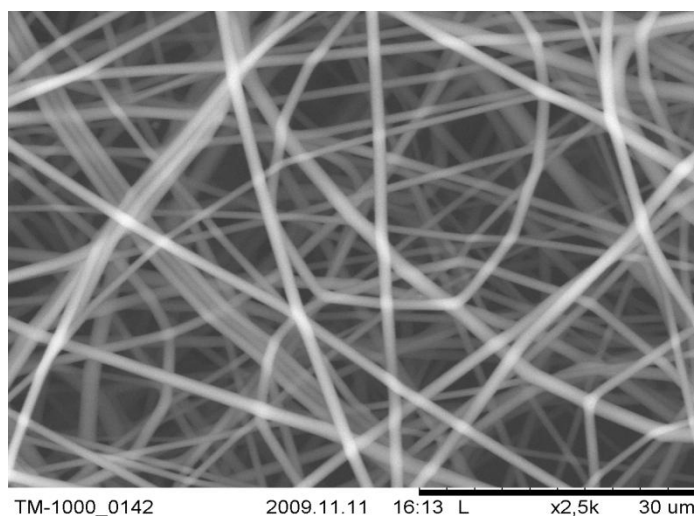


Рис. 3.4. Микрофотографии волокон нетканого материала из раствора ПА 6/66. Концентрация– 15%; вязкость- 0,4 Па·с; Увеличение x2500.

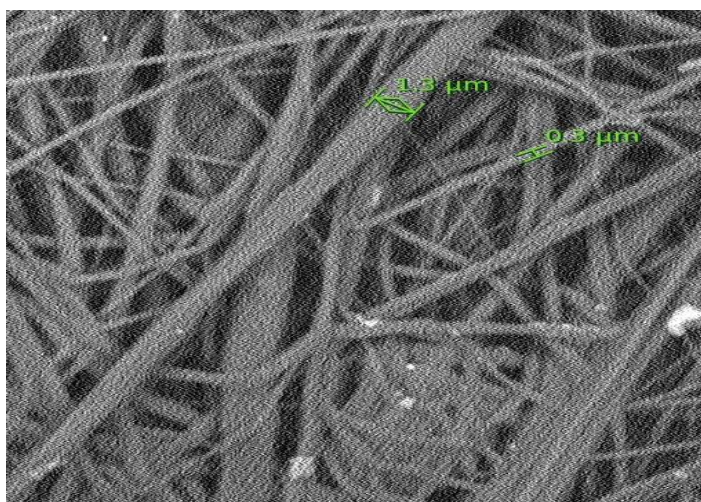


Рис. 3. 5. Микрофотографии волокон нетканого материала из раствора ПА6/66. Концентрация– 26%; вязкость- 1,7 Па·с; Увеличение x2500.

В табл. 3.1 представлены результаты влияния характеристик раствора и параметров прядения на характер процесса электроформования и диаметр формируемых волокон.

Таблица 3.1. 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	0,8-1,3
26	1,7	0,11			Устойчивое формование с дефектами волокон	0,8-1,5

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

Таким образом, на данном этапе работы определена концентрация раствора ПА (15%) и параметры электроформования (напряжение 30 кВт; расстояние между электродами 23 см с объемный расход 30 мл/час), обеспечивающие его хорошую волокнообразующую способность, получение стабильных волокон со средним диаметром 0,8– 1,3 микрометра и однородные по структуре нетканые материалы.

3.2. Структурные характеристики и свойства нетканых основ, полученных методом электроформования

Исходя из задачи, поставленной в работе – предложить новый нетканый материал, полученный методом электроформования взамен традиционных нетканых основ синтетических кож, полученных по иглопробивной технологии, а также экспериментальных нетканых основ, полученных методом селективной экстракции, необходимо было провести

сопоставительный анализ их структурных характеристик и показателей свойств.

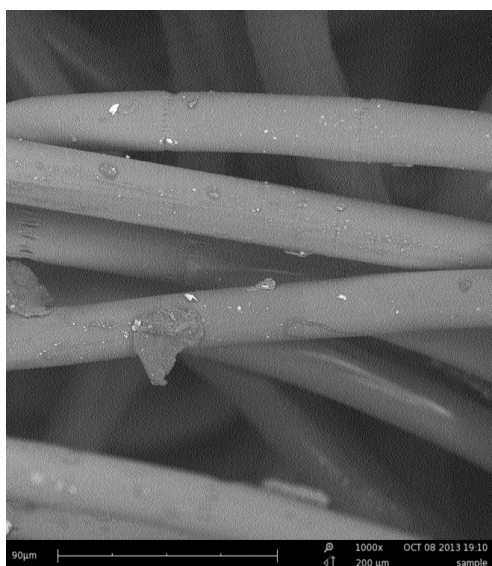
Для анализа структуры нетканых полотен использовали метод электроно–сканирующей микроскопии, а также анализировали показатели толщины (h), поверхностной (ρ_s) и объемной плотности (ρ_v), поглощающей способности (Q), истинного и кажущегося объема капилляров (V_u , V_k), кажущейся и истинной пористости (W_k , W_u).

На рис. 3.6 представлены микрофотографии нетканого волокнистого материала, полученного иглопробивным методом (рис.3.6. а) и нетканого волокнистого материала, полученного методом электроформования из раствора ПА 6/66 (рис.3.6 б).

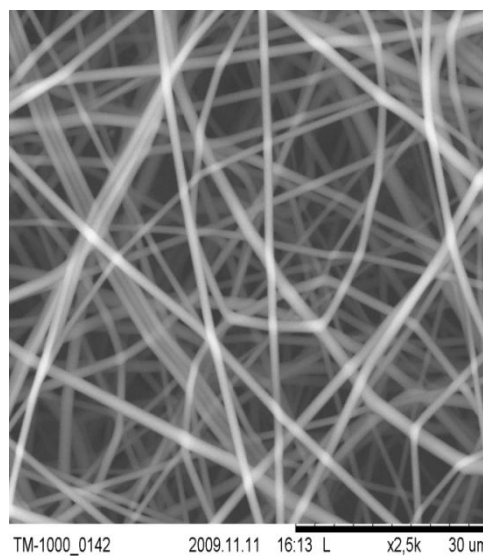
Очевидно, что материалы, полученные разными методами, обладают индивидуальной морфологией и состоят из несопоставимых по диаметру волокон. У иглопробивного материала волокна в 6–10 раз толще, чем у материала, полученного методом электроформования. В среднем диаметр волокон, полученных методом электроформования, составляет 0,8–1,3мкм, а иглопробивного 8–10 мкм. Если нетканый материал, полученный по иглопробивной технологии, состоит из волокон преимущественно ориентированных параллельно плоскости изображения, то нетканый материал, полученный методом электроформования – из хаотично расположенных волокон пересекающихся друг с другом под случайными углами.

Очевидно, что морфология полученного в работе материала включает в себя элементы с более широким диапазоном размеров: поры (пустоты) между волокнами (100-140 мкм), субмикро- и микро- размерные волокна, поры в самих волокнах и т.д. Все это в совокупности является признаком формирования гетеропорозной структуры.

В табл.3.2 приведены основные структурные характеристики и показатели свойств полученных нетканых полотен по сравнению с НВО на основе смеси ПЭ–ПП (70:30) иглопробивного способа производства (после



а



б

Рис.3.6.Микрофотографии нетканых волокнистый материалов:
а- нетканый иглопробивной волокнистый материал(увеличение 1000х)
б- волокнистый материал на основе ПА 6/66 (увеличение 2500х)

термооусадки) и основами из бикомпонентных (БКВ) волокон «матрица»– «фибрилла» (до проведения процесса экстрагирования). Показатели для последнего вида основ заимствованы из литературы [7].

Таблица 3.2. Структурные характеристики образцов нетканых материалов

Образец	l, текс	h, мм	ρ_s , г/м ²	ρ_v , кг/м ³	V_i , см ³	V_k , см ³	W_i , %	W_k , %	$\frac{W_k}{W_i}$	D, мкм	Sуд, м ² /г
Волокнистый материал на основе ПА 6/66	0,12	0,26 - 0,5	25, 5- 30	100- 110	0,31	0,29	46	44	0,96	1,3	33,2
НВО (ПЭ-ПП) 70:30	0,33	3,5- 6	650	185	5,33	4,2	98,9	87,6	0,73	6-10	0,81
Нетканое полотно из БКВ	0,44/0,01 после экстрагирования	2,6- 3,5	660	250	-	-	-	-	-	6- 10/1,5	1,2

* l –линейная плотность волокна, h-толщина полотна, ρ_s - поверхностная плотность полотна, ρ_v -объемная плотность, V_i - истинный объем пор, V_k - кажущийся объем пор, W_i - истинная пористость, W_k - кажущаяся пористость, D - ср. диаметр волокон , Суд - удельная поверхность по азоту

Из данных, приведенных в таблице, видно, что структурные характеристики нетканых полотен координально различаются. Толщина нетканого материала, полученного методом электроформования (0,26-0,5 мм) на порядок меньше чем у объектов сравнения (~3,5 мм).

Видно, что полотно из ПА обладает несопоставимо меньшей поверхностной плотностью (~ в 25 раз) которая составляет 29,50 г/м² при не столь очевидной разнице в объемной (~2–2,5 раза).

Отношение кажущейся пористости полученного материала (W_k) к истинной (W_i) близкое к единице свидетельствует о наличии в нем капилляров, способных к сорбции водяного пара.

В таблице 3.3 представлены результаты определения капиллярной структуры нетканого материала, полученного методом электроформования

(рис.3.3) и нетканого материала, полученного иглопробивным способом формирования холста (рис.3.4).

Поскольку целью исследования капиллярности было определение среднего радиуса капилляров, для облегчения эксперимента для иглопробивного нетканого материала в качестве сорбата использовали масло, а для полиамидного нетканого материала воду.

Таблица 3.3. Параметры капиллярной структуры волокнистого нетканого материала на основе ПА (по воде)

Материал	t, мин	l, мм	t/l, мин/мм	b	l _m , мм	t ₀ , мин	k, мин ⁻¹	t _{0,9} .., мин	r _m , м	cosθ	θ
Волокнистый материал на основе ПА 6/66	5	14	0,35	0,3	100	30,4	0,032	577,6	2,41 * 10 ⁻⁷	0,047	87,7
	10	24	0,41								
	20	34	0,58								
	60	59	1,01								

Таблица 3.4. Параметры капиллярной структуры иглопробивного нетканого материала (по маслу)

Материал	t, мин	l, мм	t/l, мин/мм	b	l _m , мм	t ₀ , мин	k, мин ⁻¹	t _{0,9} .., мин	r _m , м	cosθ	θ
НВО(ПЭ-ПП) 70:30	5	12	0,41	0,18	26,6	4,79	0,20	43,11	1,01 * 10 ⁻⁵	0,026	88,5
	10	15	0,66								
	20	23	0,86								
	60	23	2,61								

* r_m - радиус капилляров, cosθ - краевой угол смачивания, t, мин - время поднятия жидкости, l, мм - высота поднятия жидкости, t/l, мин/мм - скорость поднятия жидкости, b – координата точки пересечения графика с осью t/l, l_m- предел максимального подъема масла по образцу, t₀ – время заполнения половины высоты максимального подъема жидкости по ткани, k, мин⁻¹-константа скорости поднятия жидкости, t, мин - время поднятия жидкости при установленной погрешности

Очевидно, что радиус капилляров нетканого материала, полученного методом электроформования на два порядка меньше ($2,41 \cdot 10^{-7}$ м), чем у иглопробивного нетканого материала ($1,01 \cdot 10^{-5}$ м).

Важной характеристикой дисперсных материалов является их удельная поверхность. Значения удельной поверхности нетканого иглопробивного материала ($0,81 \text{ м}^2/\text{г}$) и нетканого полотна из бикомпонентных волокон ($1,2 \text{ м}^2/\text{г}$) заимствованы из литературы. Удельная поверхность материала, полученного методом электроформования, определена методом низкотемпературной сорбции азота и составляет $S_{\text{уд}} = 33,278 \pm 0,0511 \text{ м}^2/\text{г}$

Таким образом можно констатировать, что полученный материал действительно обладает высокоразвитой пористой структурой, включающей элементы различного размера, субмикро- и микроволокна, поры наноразмерного ряда в самих волокнах, а также макро– пустоты между хаотично переплетенными волокнами.

В качестве эксплуатационных характеристик нетканых волокнистых материалов в работе определяли показатели гигиенических свойств, такие как паропроницаемость, гигроскопичность, влагоотдача, сорбционная емкость по отношению к парам воды, а также показатели физико-механических свойств – предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве.

На рис. 3.7 представлены результаты определения паропроницаемости, полученного нетканого материала по сравнению с нетканым материалом, сформированным иглопробивным способом.

Видно, что паропроницаемость нетканого материала, полученного по электрокапиллярной технологии ($5,9 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$) практически в 1,5 раза превосходит показатель нетканой основы иглопробивного способа производства ($3,5 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$) и нетканой волокнистой основы из БКВ ($3,6 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$), что является следствием наличия у экспериментального материала открытопористой структуры и в совокупности с более развитой

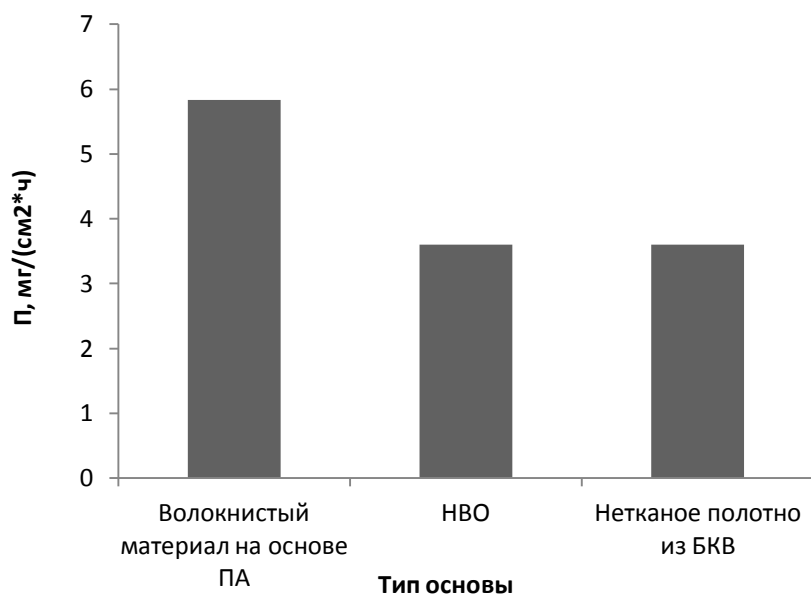


Рис. 3.7 Паропроницаемость волокнистых основ

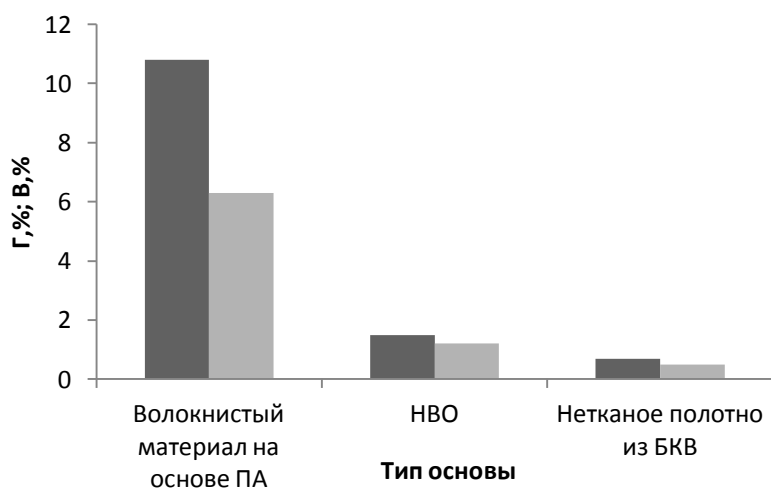


Рис.3.8. Гигроскопичность и влагоотдача волокнистых основ:

■ - гигроскопичность, % ■ - влагоотдача, %

удельной поверхностью и гидрофильностью полиамида обуславливает такую разницу.

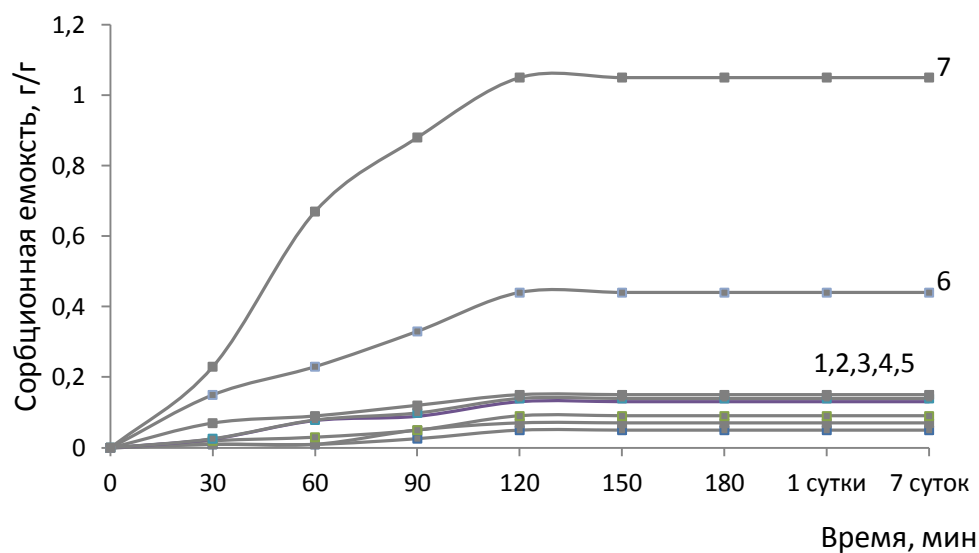
Более очевиден вклад химической природы полиамидного волокна и характера структуры нетканого материала в показатели гигроскопичности и влагоотдачи (рис 3.8) Видно, что гигроскопичность электросформованной основы составляет 11%, что практически на порядок выше, чем у основы иглопробивного способа производства (1,1%).

Обращает на себя внимание более существенный гистерезис поглощения и отдачи влаги у полиамидного полотна ($B = 86\%$) по сравнению с иглопробивным материалом ($B=96\%$), а также нетканого полотна из БКВ ($B=99\%$).

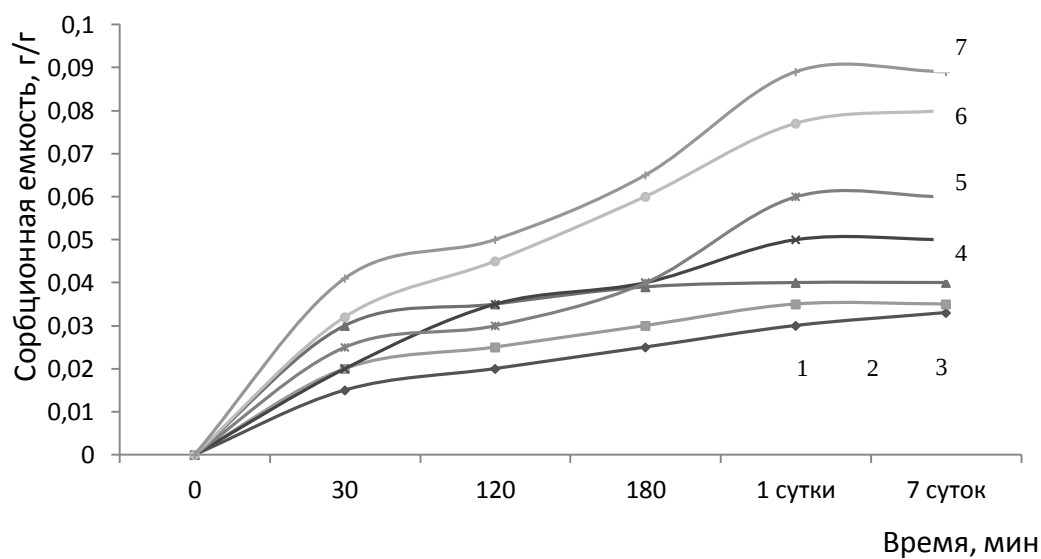
На рис.3.9, 3.10 представлены результаты исследования сорбционной способности полиамидного нетканого материала и нетканого материала, полученного по иглопробивной технологии.

Из приведенных зависимостей, очевидно, что волокнистый материал на основе ПА обладает высокой сорбционной емкостью, которая при 80% влажности составляет порядка 0,45 г/г, что на порядок выше, чем у иглопробивной нетканой волокнистой основы. При этом из кинетических кривых сорбции (рис.3.9) видно, что равновесная сорбция паров воды волокнистым материалом на основе ПА достигается за более короткое время порядка 120 мин, а для основы иглопробивного способа производства превышает сутки. Высокие значения равновесной сорбции также связаны с гидрофильной природой полиамидного нетканого полотна и его большой удельной поверхностью.

Известно, что нетканые волокнистые материалы, независимо от способа их производства представляют собой высокодисперсные волокнистые композиты, состоящие из хаотично расположенных сухих волокон связанных между собой когезионными силами зацепления. Такие материалы практически неспособны к обратимым упругим деформациям. Они не сопротивляются свободному изгибу, кручению и не разрушаются



а



б

Рис. 3.9. Кинетические кривые сорбции водяного пара волокнистыми материалами: а - волокнистый нетканый материал на основе ПА; б- иглопробивная нетканая волокнистая основа. р/ps: 1 – 9,70%; 2 – 35,40%; 3 – 46,50%; 4 – 58,60%; 5 – 65,00%; 6 – 88,40%; 7 – 100%.

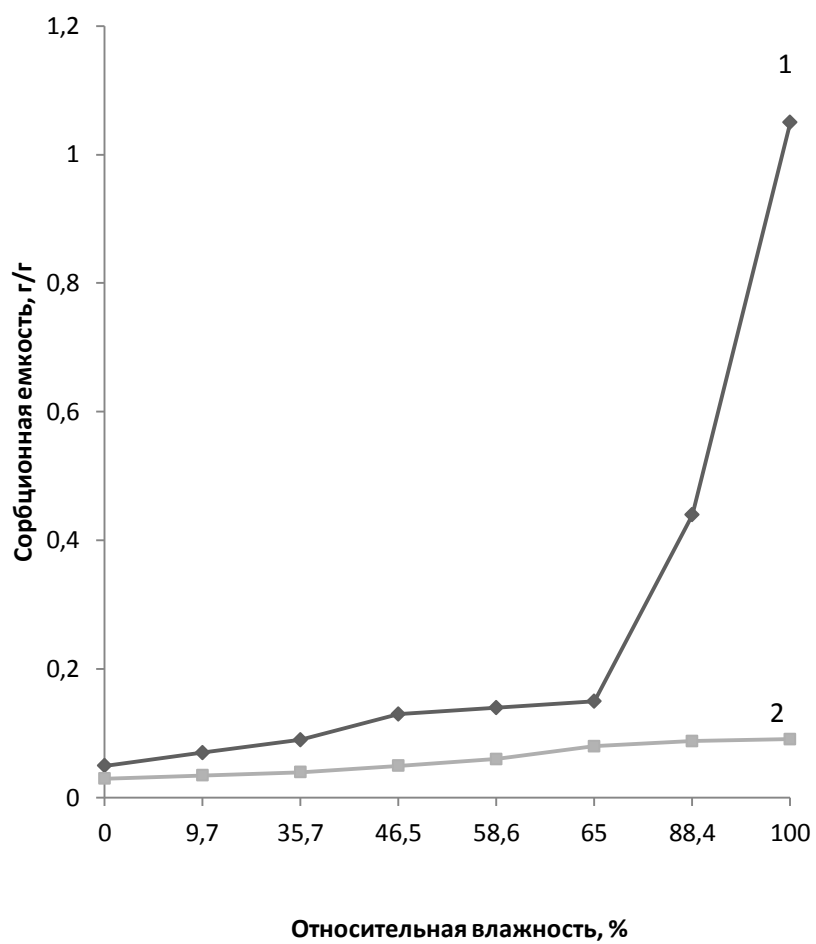


Рис.3.10. Изотермы сорбции водяного пара волокнистыми материалами:
1- волокнистый нетканый материал на основе ПА;
2- иглопробивная нетканая волокнистая основа.

при этом. Характер деформации волокнистого полотна при одноосном растяжении зависит как от механических свойств составляющих его волокон, так и от степени сцепления их друг с другом.

В работе в качестве показателей физико-механических характеристик определяли предел прочности при растяжении и относительное удлинение (табл.3.5)

Таблица 3.5 Показатели физико-механических свойств волокнистых основ

Материал	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
Волокнистый материал на основе ПА 6/66	0,48	84,3
НВО(ПЭ-ПП)70:30	3,1	80,1
Нетканое полотно из БКВ	2,5	46,1

Из данных приведенных в таблице видно, что иглопробивная основа на основе смеси полиэфира и полипропилена, а также нетканое полотно из бикомпонентных волокон обладают на порядок большей прочностью по сравнению с полученным нетканым материалом на основе ПА. Эта разница определяется, прежде всего, несопоставимой толщиной полотен, в среднем 3,5–6 мм у промышленных образцов и 0,2–0,5 мм у полученного материала.

Проведенные в работе эксперименты, направленные на увеличение толщины электроформованного нетканого полотна путем последовательного наложения элементарных слоев друг на друга, показали возможность нивелирования этой разницы.

Обращают на себя внимание практически одинаковые значения относительного удлинения исследованных материалов не зависимо от способа их получения. По-видимому, достаточно высокий показатель относительного удлинения полиамидного полотна является следствием его специфической структуры, где элементарный слой состоит не из отдельных коротких волокон,

как у иглопробивных нетканых материалов, которые при растяжении быстро и достаточно легко выходят из зацепления, а из единичного бесконечно длинного волокна. Вследствие этого имеет место иной механизм деформации материала, где сначала происходит процесс ориентации полотна как единого целого вдоль направления растяжения и только затем имеет место его разрыв.

Таким образом, в настоящем разделе работы разработан формовочный состав и определены параметры процесса электроформования бездефектных ультратонких волокон и нетканой основы для синтетических кож; исследована структура и свойства полученных нетканых материалов по сравнению с традиционными основами синтетических кож, полученными аэродинамическим способом формирования холста с последующим иглопрокалыванием и термоусадкой и нетканым волокнистым полотном из бикомпонентных волокон, который является полуфабрикатом для получения СК методом селективной экстракции.

Показано, что волокнистое полотно на основе ПА обладает более развитой пористой структурой, широким размерным набором элементов. Значительно превосходя промышленные прототипы по показателям гигроскопичности, паропроницаемости и сорбционной активности по отношению к парам воды, материал из ПА уступает им по прочности, что находится в симбатной зависимости со структурными характеристиками рассмотренных материалов и может быть нивелировано увеличением толщины формируемых полотен, последующим дублированием полученной нетканой основы с тканью или другими составляющими синтетической кожи, а также обработкой нетканой основы полимерным связующим.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЭУ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

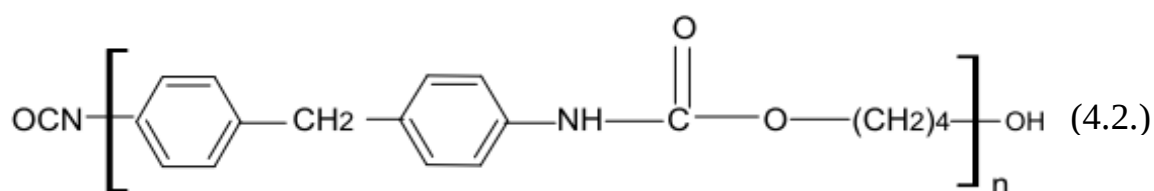
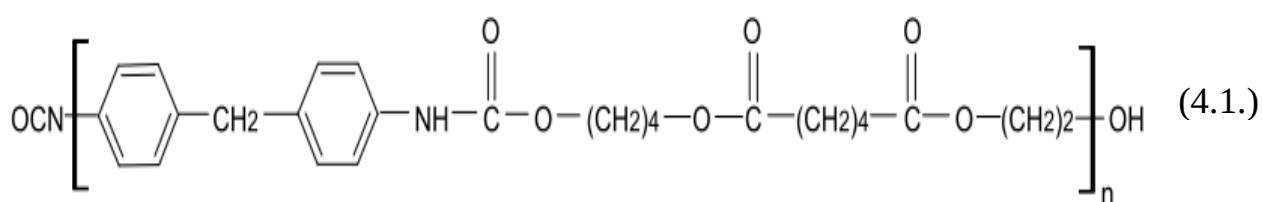
4.1. Влияние химического состава ПЭУ на свойства растворов и особенности процесса их фазового разделения

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 взаимодействия 4,4' - дифенилметандиизоцианата и полиэтиленбутиленгликольадипината при соотношении $NCO:OH = 3:1$, полученный двухстадийным синтезом.

Переход на отечественное сырье негативно отразился на таких свойствах синтетических кож как кожеподобность, усадка, паропроницаемость, гигроскопичность и 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 растворы ПЭУ марок Витур ТМ-1413-85 и ТМ-0533-90, полученные одностадийным синтезом со среднемассовой (M_w) молекулярной массой порядка 40 кДа предназначенные для переработки литьевым методом и ранее не используемые в растворном виде для получения СК.

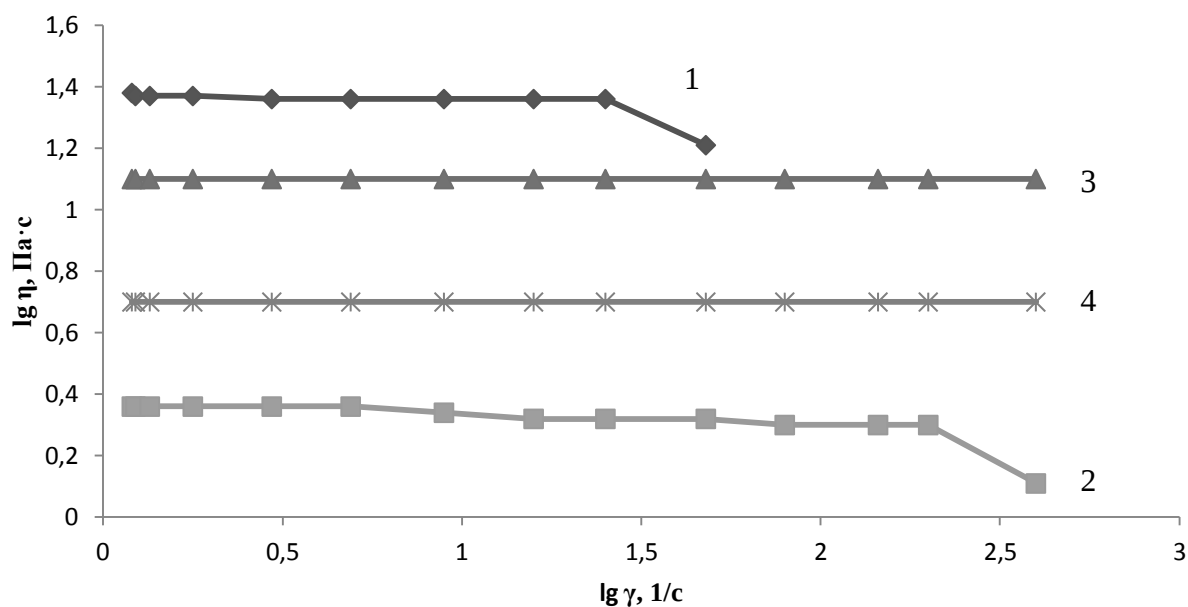
По данным производителя для синтеза выбранных полимеров использовали один и тот же диизоцианат -4,4 -дифенилметандиизационат (МДИ), но разные типы полиэфиров: сложный полиэфир–полиэтиленбутиленгликольадипинат (Витур ТМ-1413-85) (4.1.) и простой полиэфир – политетраметиленгликоль (полифурит) (ВитурТМ-0533-90) (4.2.) при их эквимольном соотношении ($NCO: OH=1:1$).



Для оценки степени структурообразования выбранных ПЭУ был использован реологический метод, как косвенный подход к изучению структурных особенностей, проявляющихся в наличии или отсутствии эффекта неньютоновского течения. Исследования проводили на ротационном вискозиметре "Реотест -2" с рабочим узлом цилиндр–цилиндр при температуре $25\pm 2^\circ\text{C}$ в интервале скоростей сдвига $1\text{--}400\text{ с}^{-1}$. Концентрация растворов полимеров составляла 15%.

Исходные экспериментальные данные в координатах вязкость-скорость сдвига в логарифмическом масштабе представлены на рис. 4.1.

Видно, что в исследуемом интервале скоростей сдвига исследуемые растворы ПЭУ являются ньютоновскими жидкостями и не проявляют



**Рис. 4.1. Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов ПЭУ: 1- марки Витур ТМ-0533-90; 2- ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85; 3-Санпрен LQE-18*; 4-Витур P0112*.
 $T = 25 \pm 0,1^{\circ}C$ *[111]**

признаков структурированности или являются мало структурированными системами характеризующиеся наличием достаточно лабильной пространственной структуры, которая способна легко разрушаться при малых скоростях сдвига, что практически не отражается на кривых течения.

Следует отметить, что значения вязкости растворов ПЭУ на основе простых олигоэфиров лежит в области более высоких значений ($9,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$), что объясняется его большей гибкостью по сравнению с ПЭУ на основе сложного полиэфира, вязкость которого составляет $3,1 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Характерно, что поведение растворов исследуемых марок при сдвиговом воздействии полностью соответствует поведению растворов ПЭУ марок Санпрен *LQE-18*, Витур P0112, которые также являются ньютоновскими жидкостями (кривые 3,4 рис.4.1) [111] и в исследуемом диапазоне скоростей сдвига не проявляют признаков структурированности.

Очевидно, что особенности строения исследуемых растворов ПЭУ, связанные с наличием в макромолекулярной цепи олигоэфиров различной природы, должно оказать влияние на их поведение в процессе фазового разделения в среде нерастворителя.

Наблюдения фазового разделения растворов полимеров проводили вискозиметрическим методом, измеряя вязкость раствора в зависимости от количества добавляемой к нему воды. За начало фазового разделения принимали условия, отвечающие неограниченному росту относительной вязкости. Эксперимент проводили для всех выбранных в работе растворов ПЭУ одинаковой концентрации 15 % при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Результаты эксперимента представлены на рис. 4.2 в виде зависимости вязкости (η) от концентрации добавляемой к раствору воды (c , %).

Как видно из рис.4.2. в начальной фазе добавления воды в обоих растворах ПЭУ вязкость падает, что наиболее четко прослеживается для ПЭУ на основе простого полиэфира, и достигает минимальных значений

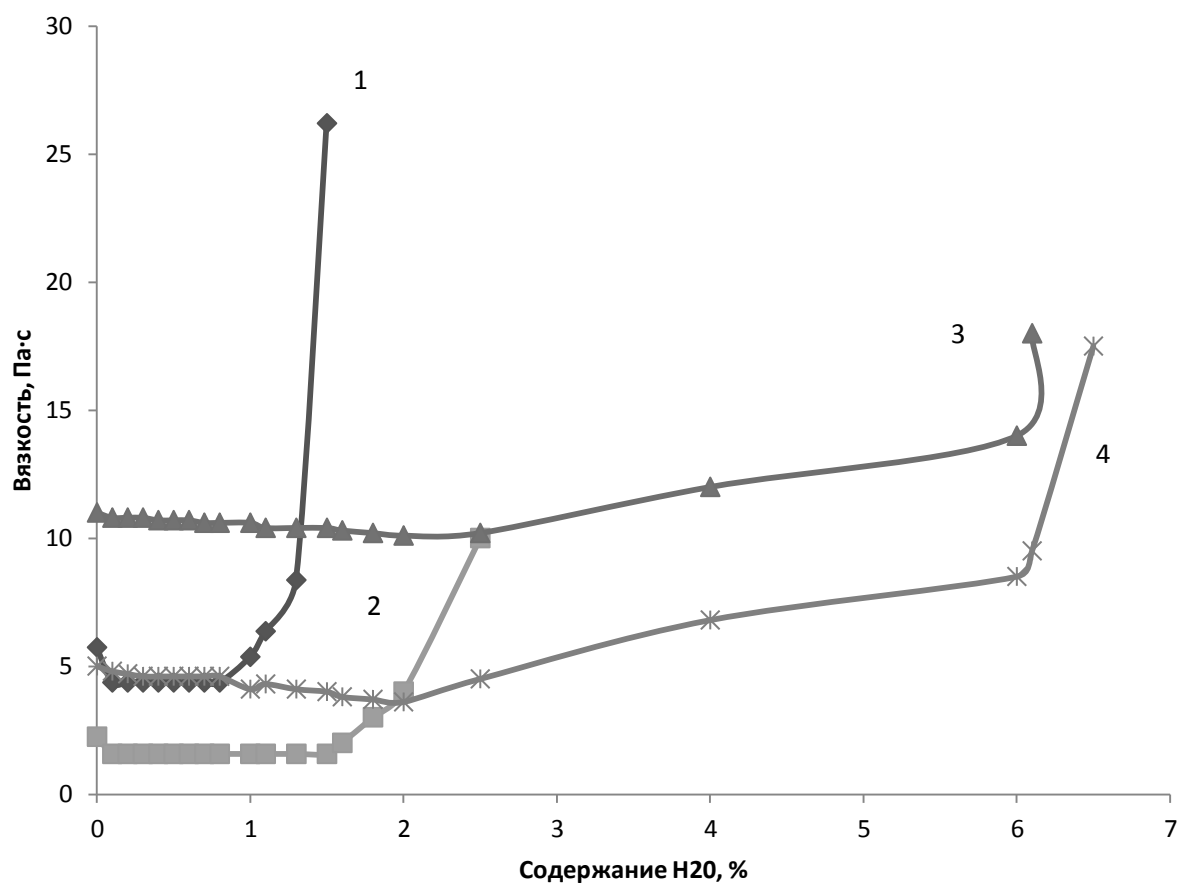


Рис. 4.2. Зависимость вязкости от содержания воды в растворах ПЭУ:
1- марки Витур ТМ-0533-90, 2- ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85, 3-Санпрен
***LQE-18**, 4-Витур P0112* $T = 20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ *[111]**

после введения 0,1 – 0,2 % воды. В дальнейшем до возрастания вязкости наблюдается плато, когда несмотря на увеличение содержания воды в системе, раствор остается в стабильном состоянии. При дальнейшем добавлении воды имеет место рост вязкости, который является следствием ухудшения качества растворителя, сопровождается увеличением в растворе флуктуаций, т.е. раствор входит в область метастабильного состояния. Максимальное значение на кривых вязкости, означает такое содержание воды в растворах полимеров, при котором, в условиях исследования, наступает фазовое разделение раствора.

В условиях проведения эксперимента наибольшей фазовой устойчивостью характеризовался раствор ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85 на основе сложного полиэфира фазовое расслоение которого начиналось при содержании осадителя порядка 2,5 %. Для раствора ПЭУ марки Витур ТМ-0533-90 осаждение происходило при меньшей концентрации воды, отвечающей 1,3 %.

Подобное поведение растворов ПЭУ на основе разных полиэфиров объясняется различной гидрофильностью, поскольку введение даже небольших количеств воды к ПЭУ на основе простого полиэфира являющегося более гидрофильным полимером приводит к нарушению равновесия системы и переходу в метастабильное состояние, и как следствие, повышению вязкости [148], а также различной гибкостью полимерной цепи, так как повышение гибкости полимерной цепи на основе простого полиэфира также способствует снижению фазовой устойчивости.

При этом если сравнивать поведение растворов исследуемых ПЭУ и традиционно применяемых марок полимера (кривые 3,4 рис.4.2) [111], то видно, что первые менее устойчивы к действию осадителя - воды, что вероятно связано с их большей гибкостью ($NCO:OH=1:1$) по сравнению с Санпрен LQE-18 и Витуром P0112 ($NCO:OH=4:1$).

На рис.4.3 представлены диаграммы фазового состояния систем ПЭУ – ДМФА – вода для всех исследованных в работе ПЭУ, построенные по

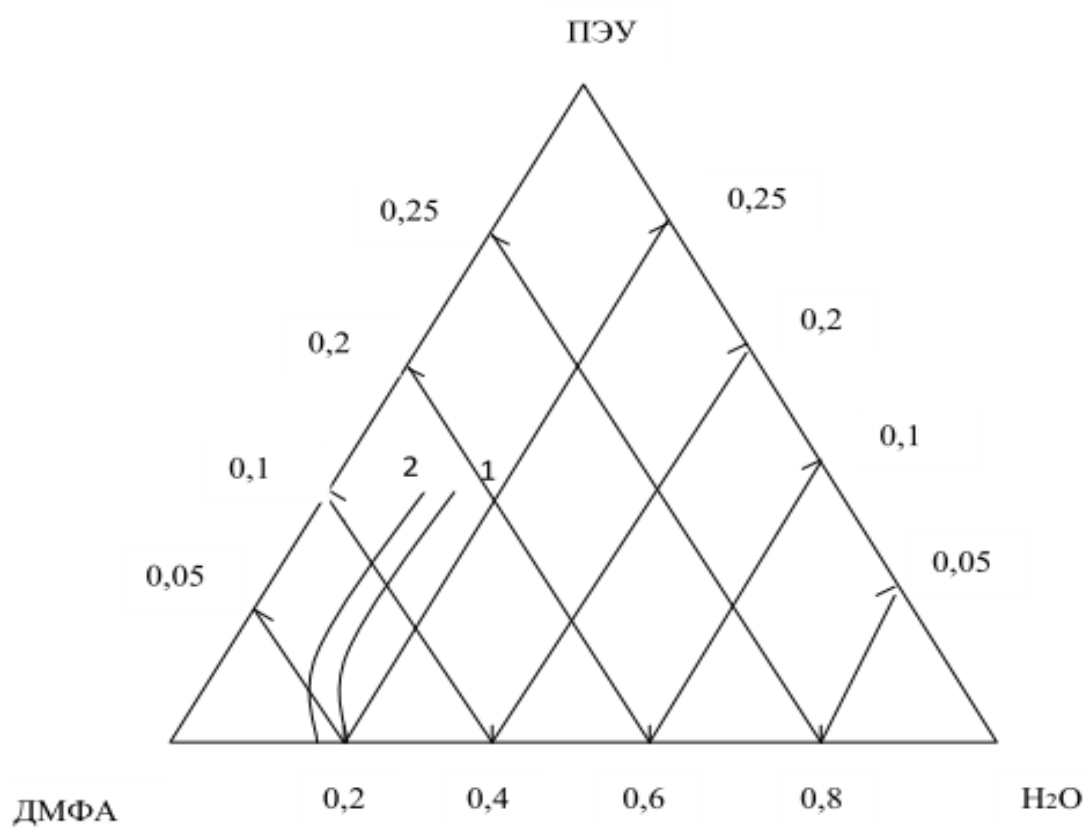


Рис. 4.3. Диаграмма фазового состояния системы ПЭУ-ДМФА-Н₂О:
1- ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85, 2- марки Витур ТМ-0533-90. Т= 25±0,1°С

методу Алексеева, путем определения состава точек помутнения при добавлении к раствору определенного количества осадителя. Титрование растворов ПЭУ проводили 30%-м водным раствором ДМФА до появления устойчивой мути. Все измерения проводили при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$ для растворов ПЭУ в ДМФА с концентрацией полимера от 5 до 20%.

Полученные и представленные на диаграмме фазового состояния кривые показывают границы области существования стабильных растворов для исследованных трехкомпонентных систем. Левее кривых находится область неограниченного смешения компонентов, т.е. истинного раствора полимера, правее - область существования двухфазной системы.

Кривые фазового разделения для исследованных растворов ПЭУ имеют схожий характер и расположены в одной части диаграммы фазового состояния. Однако область концентраций неограниченного смешения компонентов для полимерных растворов в условиях эксперимента различна.

При переходе от ПЭУ на основе сложного полиэфира к ПЭУ на основе простого полиэфира наблюдается смещение области, отвечающей двухфазному состоянию системы по отношению к оси ДМФА–вода в сторону меньшего содержания осадителя, то есть расслоение раствора ПЭУ марки Витур ТМ-1413–85 на основе сложного полиэфира происходит при большем содержании осадителя.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что выбранные растворы ПЭУ, имея одинаковые соотношения $\text{NCO:OH}=1:1$ и молекулярные характеристики, но differing по химическому составу, в условиях проведения эксперимента ведут себя как слабо структурированные системы, которые при концентрации 15% в исследуемом диапазоне скоростей сдвига являются ньютоновскими жидкостями. Исследования особенностей фазового расслоения ПЭУ систем при добавлении осадителя показали, что ПЭУ на основе простого менее устойчивого к действию смеси ДМФА–вода. Далее в работе необходимо было определить как выше перечисленные

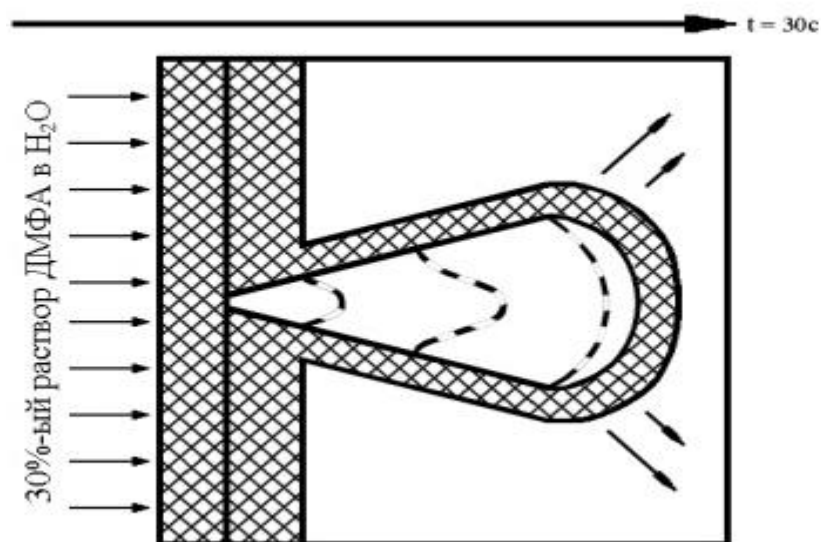
особенности растворов ПЭУ отразятся на процессе их фазового разделения в среде нерастворителя и повлияют на структуру сформированных покрытий.

4.2. Особенности формирования пористых структур из растворов ПЭУ

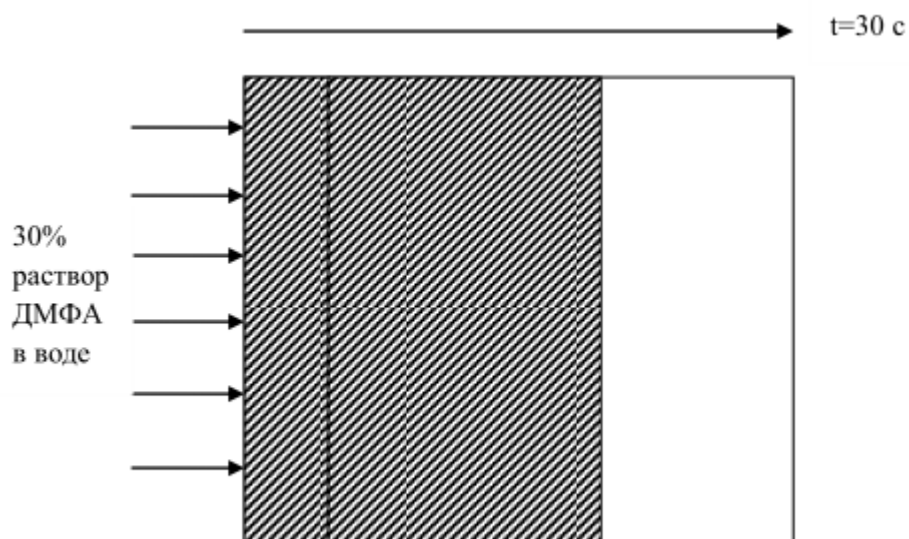
Согласно теоретическим представлениям и практическим исследованиям фазовое разделение растворов полимеров в среде нерастворителя носит диффузионный характер. При контакте раствора полимера с нерастворителем, который хорошо совместим с растворителем полимера, реализуются условия, обеспечивающие диффузионное проникновение нерастворителя вглубь исходного раствора полимера. Закономерности диффузионных процессов при этом описываются зависимостью $x=\sqrt{t}$ и графически выражаются в координатах перемещения плоскости границы структурообразования (x) от времени (t).

Для определения скорости продвижения осадителя (скорости фазового разделения) была исследована скорость продвижения границы прозрачное–мутное при фазовом разделении 15 % растворов ПЭУ исследуемых марок в 30% –ом водном растворе ДМФА при температуре $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

На рис.4.4.а представлена схема формирования пористой структуры из растворов ПЭУ марок Санпрен LQE-18 и Витур Р 0112 полученные ранее в работе [111]. Автором работы было показано, что в ходе расслоения растворов ПЭУ, возникает два конкурирующих во времени подвижных фронта. При соприкосновении раствора ПЭУ с осадителем мгновенно появляется мутная полоса, которая медленно продвигается вглубь раствора и лишь спустя некоторое время происходит появление крупных каплевидных пор. После зарождения капли картина продвижения границы фазового разделения меняется. Скорость разрастания капли опережает скорость образования микрополостей в матрице, окружающей каплеобразную полость



а



б

Рис. 4.4. Схемы продвижения границы прозрачное–мутное при фазовом разделении растворов ПЭУ в 30% -ом водном растворе ДМФА при $T=25\pm0,1^{\circ}\text{C}$: а- раствор ПЭУ Санпрен LQE-18*, б- Витур ТМ-1413-85 и ТМ-0533-90 *[111]

с водой. Одновременно с образованием микропор вокруг капли происходит усадка уже высадившейся части в силу того, что скорость распространения капли опережает скорость расслоения полимерной матрицы вокруг нее. Таким образом, формируется каплевидная структура со сферическим основанием пор.

При наблюдении фазового разделения рис.4.4 б растворов ПЭУ марок Витур ТМ в объективе микроскопа установлено, что при соприкосновении раствора ПЭУ с осадителем мгновенно появляется мутная полоса, которая быстро продвигается вглубь раствора. При этом крупных каплевидных пор не наблюдается. Картина продвижения границы фазового разделения не изменяется в течение всего периода эксперимента. Таким образом, формируется однородная ячеистая пористая структура.

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) [111] .

На рис. 4.5–4.12 представлены микрофотографии пористых пленок, полученных из растворов ПЭУ марок Санпрен LQE-18 (рис 4.5), Витур Р0112 (рис 4.6), а также экспериментальных ПЭУ марок ТМ-1413-85, ТМ-0533-90. (рис.4.7-4.12) .Пленки были получены из растворов 15% концентрации при варьировании состава осадительной ванны. В качестве осадительных ванн использовали воду, 10 и 30% растворы ДМФА в воде.

Относительно растворов ПЭУ марок Санпрен LQE-18 и Витур Р0112 в ранее приведенных работах было установлено, что варьирование состава осадительной ванны в малой степени влияет на характер пористой структуры пленок. Пленки имеют структуру, представляющую собой симбиоз крупных макрополостей, имеющих каплеобразную форму и микропор. При этом имеет место тенденция расположения крупных пор в верхнем слое пленочного образца.

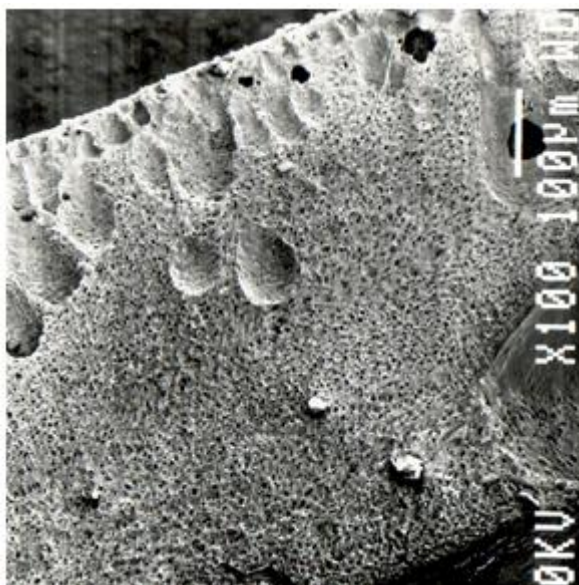


Рис. 4.5. Микрофотография пористой ПЭУ пленки марки Санпрен LQE-18, полученной методом фазового разделения в 30%-ом растворе ДМФА*. Увеличение 100. *[111]

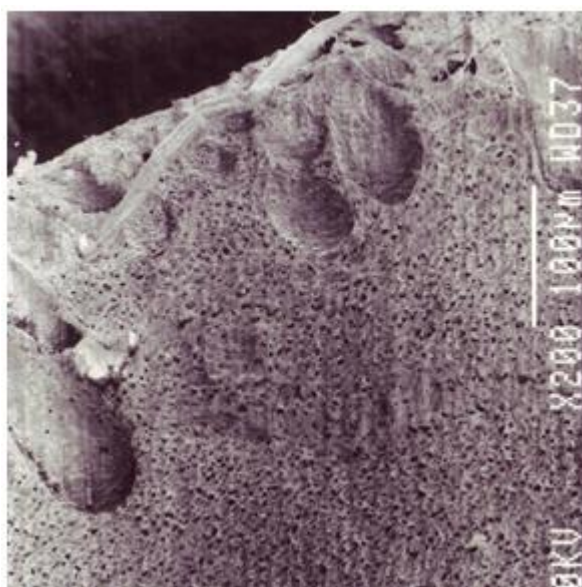


Рис. 4.6. Микрофотография пористой ПЭУ пленки марки Витур Р 0112, полученной методом фазового разделения в 30%-ом растворе ДМФА*. Увеличение 200.*[111]

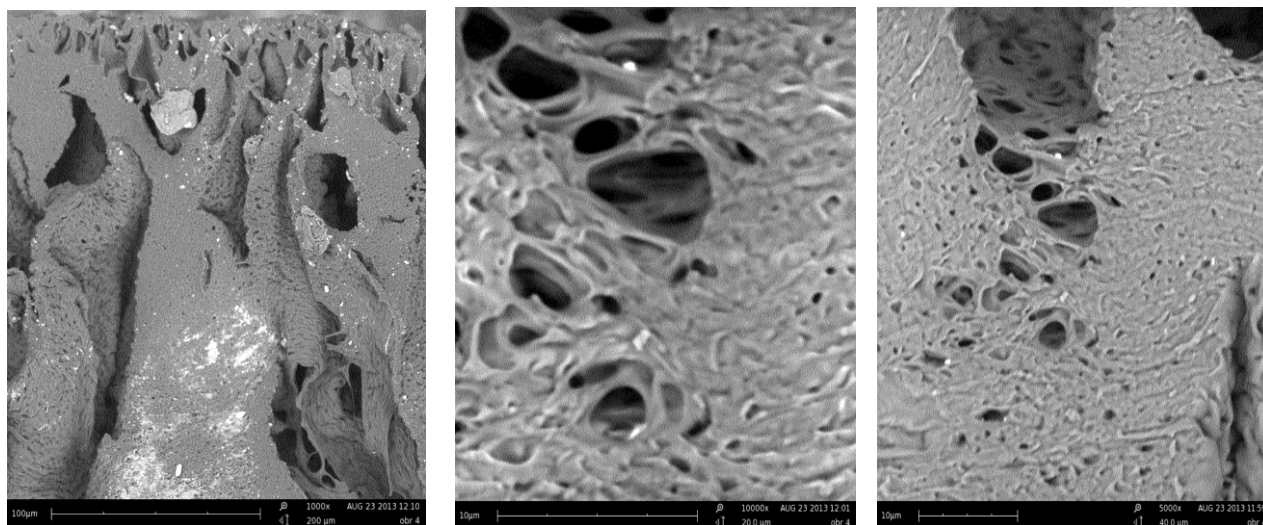


Рис. 4.7. Микрофотография пористой ПЭУ пленки марки Витур ТМ-0533-90, полученной методом фазового разделения в воде. Увеличение 1000 - 10000.

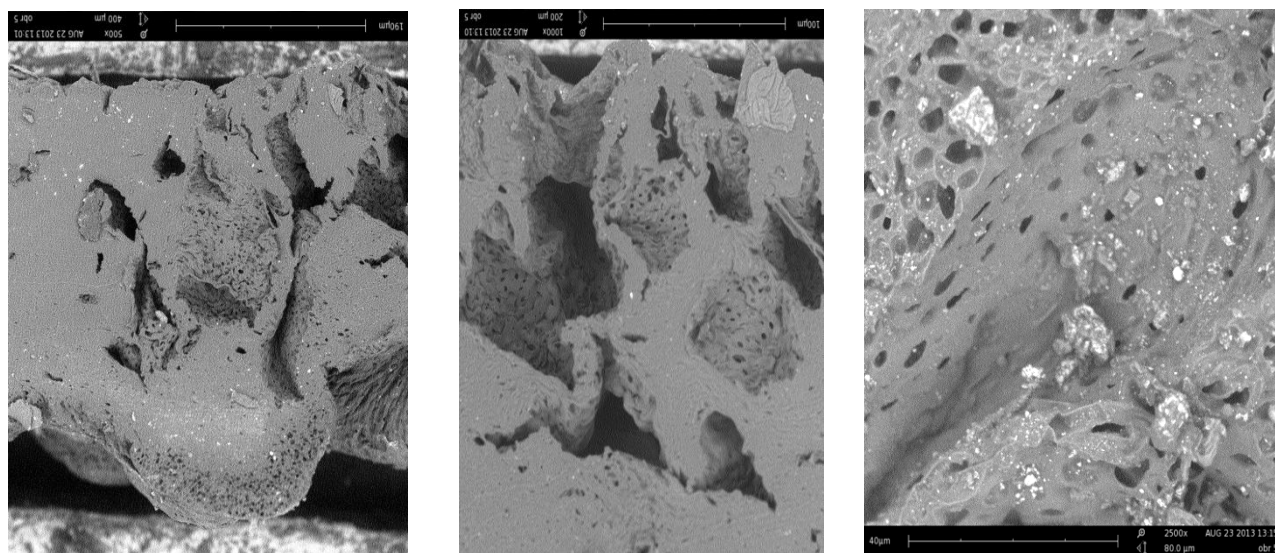


Рис. 4.8. Микрофотография пористой ПЭУ пленки марки Витур ТМ-1413-85, полученной методом фазового разделения в воде. Увеличение 500 - 2500.

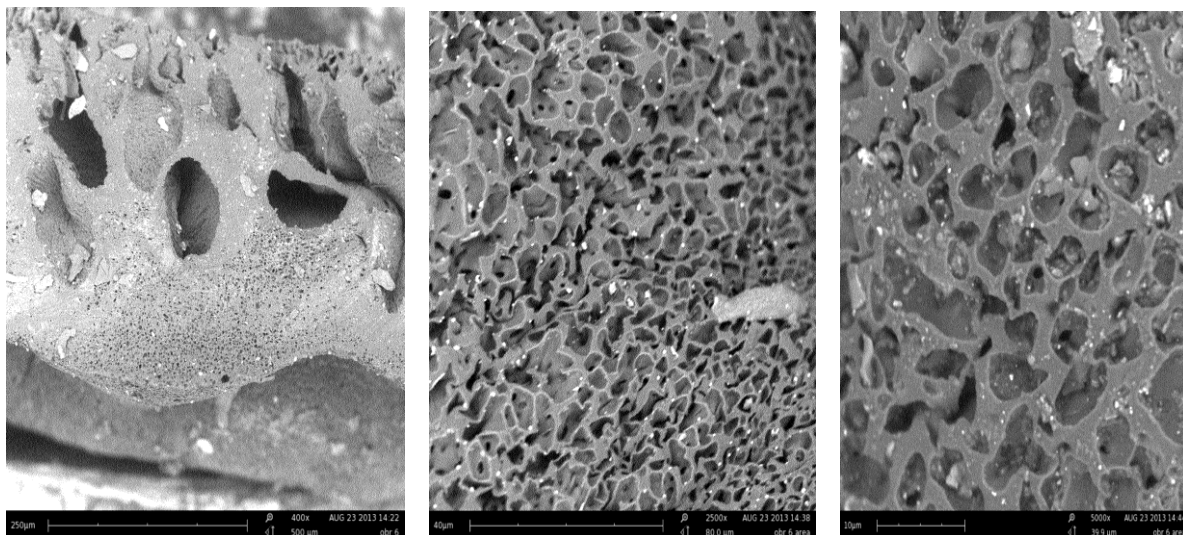


Рис. 4.9. Микрофотография пористой ПЭУ пленки марки Витур ТМ-0533-90, полученной методом фазового разделения в 10%-ом растворе ДМФА. Увеличение 400 - 5000.

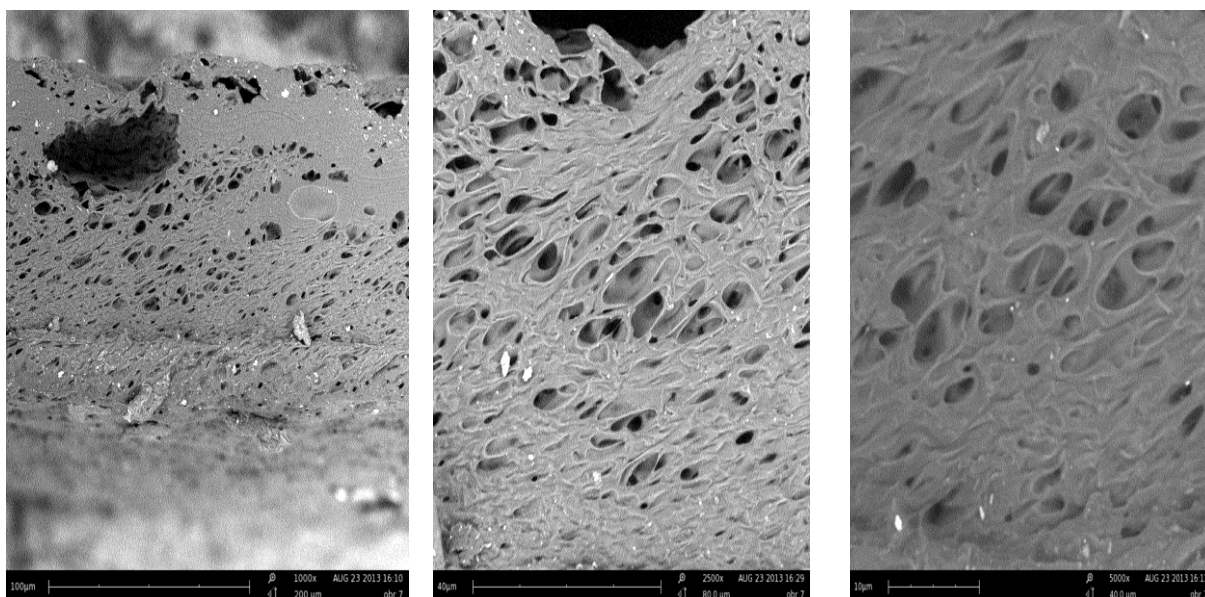


Рис. 4.10. Микрофотография пористой ПЭУ пленки марки Витур ТМ-1413-85, полученной методом фазового разделения в 10%-ом растворе ДМФА. Увеличение 1000 - 5000.

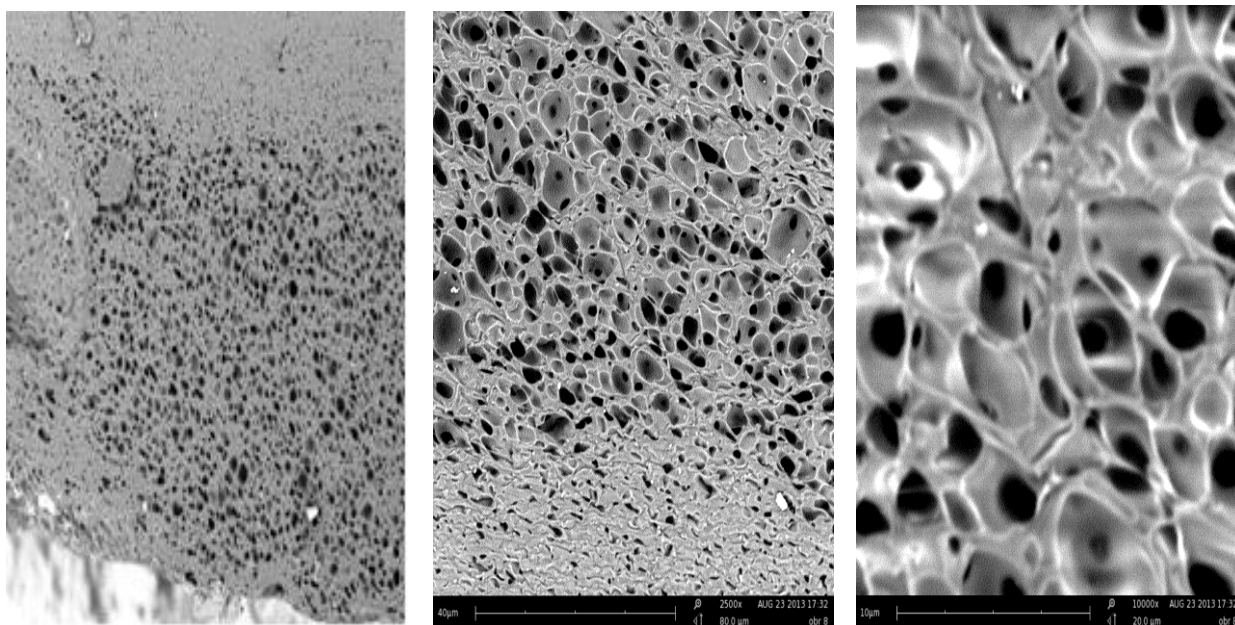


Рис. 4.11. Микрофотография пористой ПЭУ пленки марки Витур ТМ-0533-90, полученной методом фазового разделения в 30%-ом растворе ДМФА. Увеличение 800 - 3000.

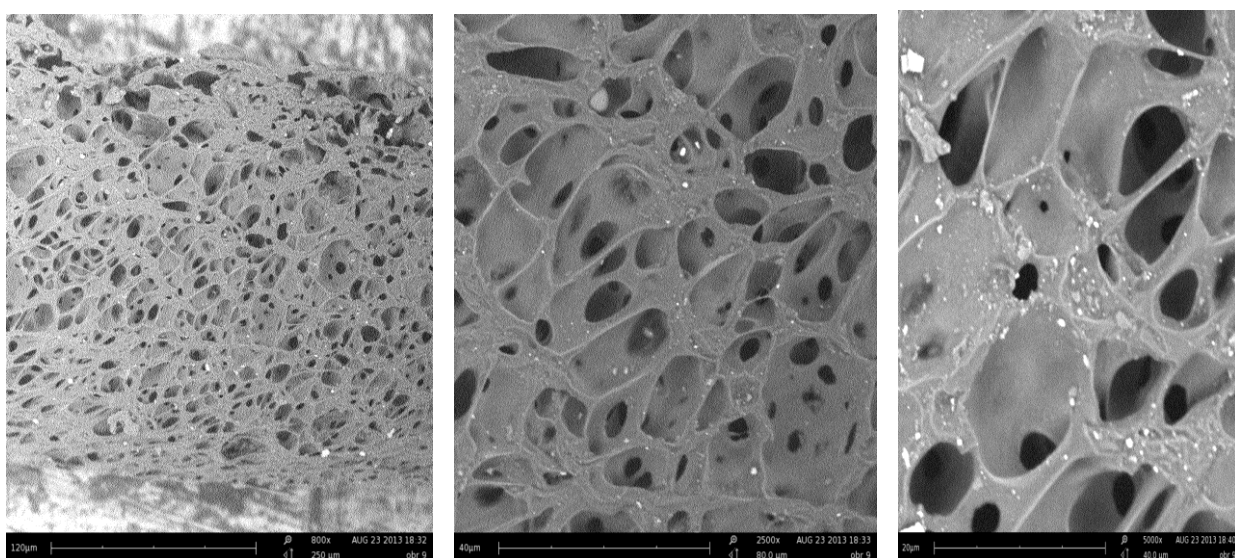


Рис. 4.12. Микрофотография пористой ПЭУ пленки марки Витур ТМ-1413-85, полученной методом фазового разделения в 30%-ом растворе ДМФА. Увеличение 800 - 5000.

Такая структура приводит к закручиванию, короблению пленок при сушке и сопровождается существенной усадкой по площади.

Из рис.4.7, 4.8, 4.9, 4.10 очевидно, что такая же тенденция имеет место для исследуемых растворов ПЭУ в случае применения достаточно жестких условий структурообразования (осадительная ванна вода и 10% раствор ДМФА в воде). Видно, что в структуре пленок имеют место макропоры в верхней части образцов и микропоры имеющие округлую форму. При этом поверхности стенок пор характеризуются довольно развитой структурой.

Видно, что фазовое разделение растворов ПЭУ марок ТМ в 30% растворе ДМФА (рис. 4.11,4.12) приводит к формированию однородной мелкопористой структуры при практическом отсутствии крупных пор в поверхностном слое. При этом пленочные образцы, полученные на основе растворов этих полимеров, характеризуются равновесной структурой и хорошей кожеподобной органолептикой, что может быть обусловлено низкими внутренними напряжениями, возникающих на всех стадиях структурообразования растворов ПЭУ.

В таблице 4.1 приведены сравнительные характеристики структуры полученных микропористых пленок, по сравнению с пленками на основе ПЭУ марки Санпрен LQE-18 и Витур P0112 [111].

Таблица 4.1 Сравнительные характеристики структуры микропористых пленок на основе ПЭУ

Марка ПЭУ	Показатели структуры пористых ПЭУ пленок (условия фазового разделения: 30 %-ый раствор ДМФА в воде при $T=20\pm 2^{\circ}\text{C}$)		
	$\Pi / \Pi'\%$	$a/a' \text{ м}^2/\text{г}$	$d_{\text{ср}}, \text{ мкм}$
Витур ТМ-1413-85	33,7/39,2	1,1/ 3,34	1,4
Витур ТМ-0533-90	37,8/42,3	0,9/ 3,51	1,2
Санпрен LQE-18	38,9/40,1	1,29/1,45	2,9
Витур P0112	16,2/18,9	0,54/0,62	3,6

П-пористость по данным РЭМ изображений, Π' - по данным жидкостной пикнометрии, a – уд. поверхность по ртути, a' -по азоту, $d_{\text{ср}}$ - средний диаметр пор

Из таблицы 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 LQE-18 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 TM-1413-85 и TM-0533-90.

4.3. Определение показателей свойств пористых ПЭУ пленок

Одним из существенных недостатков СК полученных на основе ПЭУ марок Санпрен LQE-18 и Витур P0112 является высокий процент усадки при сушке, что как было показано в ранее проведенных работах является совокупным результатом незавершенности релаксационных процессов на стадии фазового разделения, промывки и сушки. В связи с этим в работе представлялось необходимым определить данный показатель у пленок, сформированных из новых растворов ПЭУ.

Показатели усадки пористых пленок, полученных при осаждении 15% растворов ПЭУ водой и 30% водным раствором ДМФА при температуре осадительной и промывочных ванн $25 \pm 2^\circ\text{C}$ и температуре сушки $100 \pm 10^\circ\text{C}$ представлены в табл.4.2.

Видно, что пористые структуры, сформированные из растворов ПЭУ исследуемых марок, независимо от состава осадительной ванны, являются достаточно устойчивыми к действию сил капиллярной контракции, что приводит к их не значительной усадке, по сравнению с традиционно используемыми в производстве растворами ПЭУ.

Таблица 4.2. Усадка пористых пленок, полученных из растворов ПЭУ при их фазовом разделении в воде и 30% водном растворе ДМФА

Марка ПЭУ	Значения линейной усадки, %	
	Вода	30% р-р ДМФА в воде
Витур ТМ-1413-85	8,6	1,7
Витур ТМ-0533-90	9,5	3,6
Санпрен LQE -18	22,0	10,0
Витур P0112	34,0	25,1

При этом показатели линейной усадки ПЭУ на основе простого полиэфира немного выше, чем на основе сложного, что объясняется повышенной гибкостью эластомеров с простой эфирной связью.

В целом полученные результаты позволяют предполагать, что низкие показатели линейной усадки связаны с высокой скоростью релаксации внутренних напряжений в процессе формирования объемной пористой структуры методом фазового разделения. Это может быть следствием соотношения групп $NCO:OH=1:1$, а в случае полиэфируретана на основе простого полиэфира, также повышенной гибкостью макромолекул.

В целом проведенные исследования структуры пленок, полученных из растворов ПЭУ различных марок, позволили установить, что усадка есть функция химического состава пленкообразующего и структуры формируемых пленок.

В работе были исследованы некоторые показатели гигиенических и физико–механических свойств пленок, полученных из экспериментальных Витуров (табл. 4.3) и дан их сопоставительный анализ с показателями пленок, ранее полученными из растворов ПЭУ марок Санпрен LQE-18 и Витур P0112 (табл. 4.4) [111].

Таблица 4.3. Показатели эксплуатационных свойств ПЭУ плёнок на основе растворов марки Витур ТМ

Показатель	Значения показателей свойств ПЭУ плёнок, полученных в					
	воде при T=25±2°C		10 %-ом растворе ДМФА в воде при T=25±2°C		30 %-ом растворе ДМФА в воде при T=25±2°C	
	Витур ТМ- 1413-85	Витур ТМ- 0533-90	Витур ТМ-1413- 85	Витур ТМ- 0533-90	Витур ТМ-1413- 85	Витур ТМ-0533-90
У, %	8,6	9,5	4,4	5,0	1,7	3,6
Г, %	1,5	1,7	1,4	1,8	1,5	1,3
В, %	1,1	1,6	1,3	1,6	1,3	1,5
П, мг/(см ² ·ч)	1,4	1,5	1,7	1,6	1,4	2,1
σ _{пр} , МПа	10,3	12,9	16,2	19,6	10,3	23,4
ε _{отн} , %	680	570	734	640	680	750

Таблица 4.4. Показатели эксплуатационных свойств ПЭУ плёнок на основе растворов марок Санпрен LQE-18 и Витур P0112

Показатель	Значения показателей свойств ПЭУ плёнок, полученных в			
	воде при T=25±2°C		30 %-ом растворе ДМФА в воде при T=25±2°C	
	Санпрен LQE-18	Витур P0112	Санпрен LQE- 18	Витур P0112
У, %	22	28	10	25
Г, %	0,6	1,0	0,1	0,5
В, %	0,1	0,2	0,4	0,5
П, мг/(см ² ·ч)	1,5	1,9	1,7	1,2
σ _{пр} , МПа	4,0	2,2	6,4	2,2
ε _{отн} , %	500	450	480	410

Из таблицы 4.3 видно, что полученные в работе пленки, независимо от условий фазового разделения, обладают значениями паропроницаемости от 1,4 до 2,1 мг/(см² · ч), а также достаточно высокой для ПЭУ систем гигроскопичностью от 1,3 – 1,8%. Высокие значения паропроницаемости являются отражением характера пористой структуры, а большая гигроскопичность по сравнению с промышленными ПЭУ объясняется большим содержанием в них олигоэфирной составляющей.

Следует отметить, что пленки, полученные из ПЭУ марок Витур ТМ-1413-85 и Витур ТМ-0533-90, имеют на порядок больший предел прочности при растяжении и более высокие показатели относительного удлинения при разрыве.

В целом полученные результаты определяют возможность применения исследованных растворов ПЭУ для пропитки нетканых волокнистых основ при производстве синтетических кож.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ КОЖ

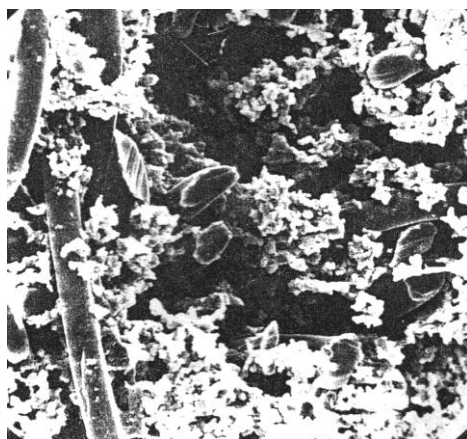
5.1. Сравнительный анализ структуры и свойств синтетических кож

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.

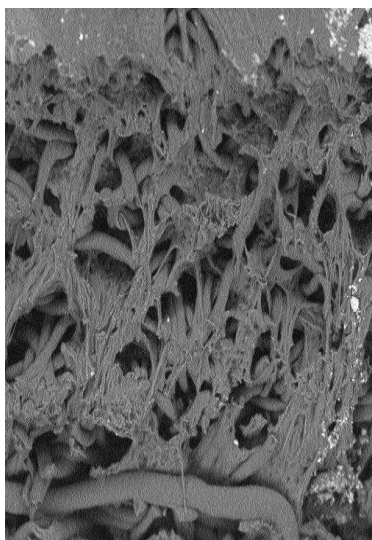
Для получения СК в работе использовали нетканые волокнистые материалы, полученные по технологии фильерного электроформования из 15% раствора ПА в этанол – водной смеси, согласно технологическим параметрам, приведенным в разделе 3. Для пропитки применяли 15% растворы ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85 и Витур 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 Р0112 и СК, полученная методом селективной экстракции на основе нетканого полотна из БКВ и р-ра ПЭУ марки Санпрен LQE-18 [7]*.

В качестве осадительной ванны использовали 30% раствор ДМФА в воде при температуре 20°C. Промывку осуществляли в проточной воде при комнатной температуре, сушку в термокамере при температуре $100 \pm 10^\circ\text{C}$. При выборе температуры фазового разделения исходили из нежелательной усадки гидрофильной нетканой основы еще на стадиях пропитки и фазового разделения.

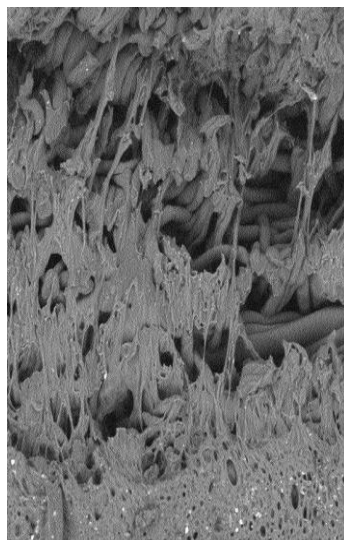
На рис. 5.1 представлены микрофотографии срезов синтетических кож, полученных методом фазового разделения из растворов ПЭУ марок Витур ТМ-1413-85 и Витур ТМ-0533-90 (рис. 5.1б-г), а также структура синтетического Велюра (рис. 5.1 а).



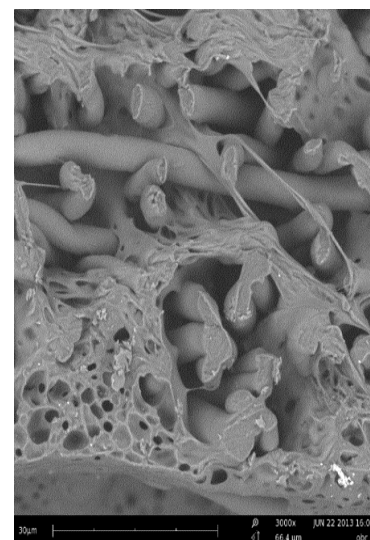
а



б



в



г

Рис. 5.1. Микрофотографии структуры синтетических кож: а – марки Велюр (увеличение $\times 430$ раз); б– на основе ПЭУ марки ТМ-90 (увеличение $\times 1500$ раз); в,г – на основе ПЭУ марки ТМ-85(увеличение $\times 1500$ и 5000 соответственно раз). Состав осадительной ванны - 30% р-р ДМФА в воде, $T_{\text{фр}}=20^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{с}}=100^{\circ}\text{C}$

Отличительной особенностью синтетических кож на нетканой основе, полученной методом электроформования, является наличие ярко выраженной волокнистой структуры в микропористой полиэфируретановой матрице, а также отсутствие практически у всех образцов выраженного поверхностного градиентного слоя. Это связано как с особенностями пропитки сверхтонких нетканых полотен, так и с ранее отмеченными кинетическими факторами процесса структурообразования на стадии фазового разделения новых растворов ПЭУ.

Быстрая равномерная пропитка, практически одновременное фазовое разделение по всему объему нетканых полотен, состоящих из волокон микроразмерного ряда, приводит к получению материалов близких по внешнему виду и органолептике к натуральной коже.

В ходе проведения исследований установлено, что в результате обработки нетканой основы полимерным связующим методом пропитки с последующим фазовым разделением в среде нерастворителя, диаметр волокон в готовом полуфабрикате синтетической кожи после процесса сушки практически не изменяется и составляет порядка 1,3-1,5 мкм.

Вместе с тем на фотографиях отчетливо прослеживается наличие дополнительных микрополостей между микроволокнами и астабилизированным полимерным связующим, что является следствием отслоения гидрофильных волокон от гидрофильно-гидрофобной полимерной матрицы в процессе сушки.

На рис. 5.2 представлены результаты определения конечной усадки после сушке синтетической кожи и составляющих ее элементов.

Видно, что усадка полиамидной основы достаточно велика и составляет порядка 12 %, что является следствием ее гидрофильности и особенностей сформированной структуры, состоящей из элементов микроразмерного и субмикроразмерного ряда.

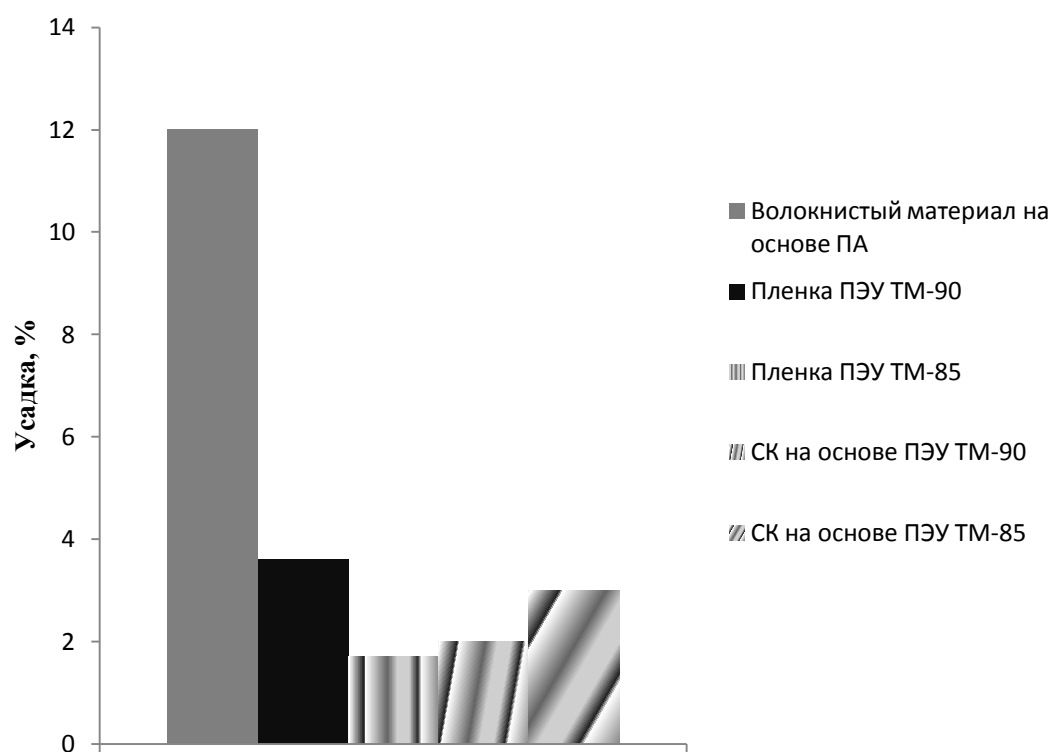


Рис. 5.2 Усадка синтетической кожи и составляющих ее элементов

Показатель усадки синтетических кож занимает промежуточное положение между усадкой основы и пористых ПЭУ пленок. Для синтетических кож из ПЭУ на основе простого полиэфира усадка чуть ниже (1,7%), что, как уже было сказано ранее, связано с его гибкостью, которая обеспечивает релаксацию внутренних напряжений на всех стадиях структурообразования до начала процесса сушки.

Методом низкотемпературной сорбции азота были получены изотермы адсорбции (рис. 5.3), которые относятся к кривым второго типа (согласно классификации БДДТ [149]), характерным для физической адсорбции связанной с формированием полимолекулярных слоев адсорбата.

Для изотерм второго типа принимается, что точка первого перегиба кривых при давлении P/P_s в интервале 0,15 – 0,25 отвечает завершению образования мономолекулярного слоя сорбата на поверхности адсорбента.

На основе полученных изотерм адсорбции азота, по уравнению БЭТ (рис.5.4), которое для такого типа изотерм справедливо в интервале изменения P/P_s от 0,05 до 0,35, были рассчитаны величины удельной поверхности $S_{уд}$ синтетической кожи.

В результате компьютерной обработки были получены показатели удельной поверхности синтетической кожи, которые составляют для образцов на основе растворов ПЭУ Витур марки ТМ-1413-85 – $24,128 \pm 0,0325 \text{ м}^2/\text{г}$ при корреляции 0,989 для образцов на основе ПЭУ марки ТМ-0533-90 $S_{уд} = 23,962 \pm 0,0134 \text{ м}^2/\text{г}$ при корреляции 0,992.

В табл. 5.1 приведены структурные характеристики, полученных в работе синтетических кож на основе ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85 (СКЭ - синтетическая кожа экспериментальная); Витур ТМ-0533-90 (СКЭ1- синтетическая кожа экспериментальная 1), а также обувного Велюра и СК, полученной методом селективной экстракции (далее СКМ)[7]*.

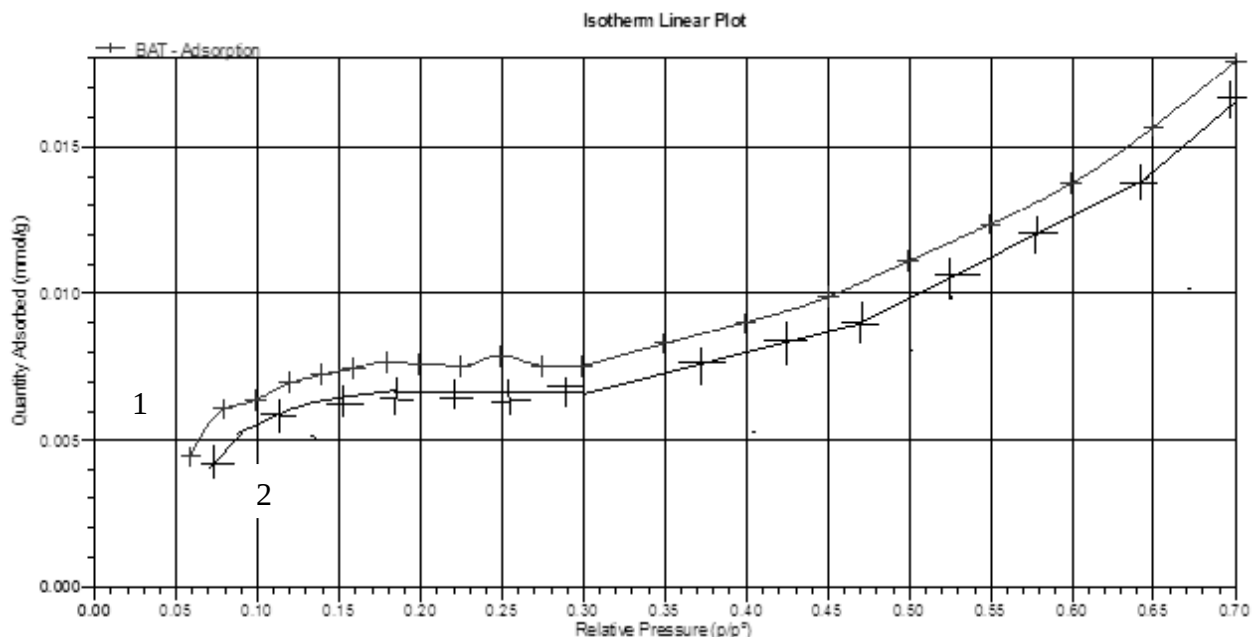


Рис. 5.3 Изотерма адсорбции азота синтетической кожи на основе: 1- ПЭУ Витур марки ТМ-1413-85; 2- ПЭУ Витур марки ТМ-0533-90.

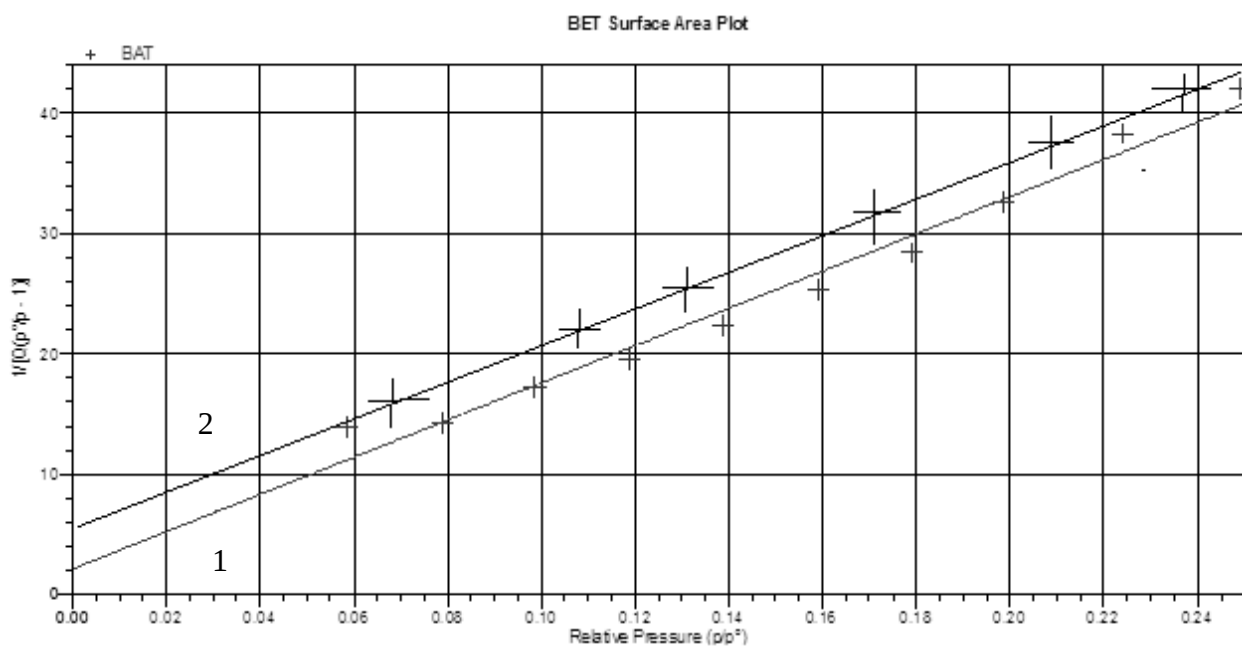


Рис. 5.4. График уравнения БЭТ в линейных координатах для синтетической кожи на основе: 1- ПЭУ Витур марки ТМ-1413-85; 2- ПЭУ Витур марки ТМ-0533-90.

Таблица 5.1. 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	40	3,7	900	245	6 -10	70-83	данные отсутствуют
-после экстракции	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.

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

При этом, если для Велюра 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 микроволокон. 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 (1,2 м²/г).

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, которая образуются в результате отслаивания полимера от волокнистой матрицы в процессе сушки вследствие разнонаправленного действия сил капиллярной контракции.

В работе определены показатели гигиенических свойств полученных материалов. Результаты определения паропроницаемости, гигроскопичности и влагоотдачи представлены на рис. 5.5, 5.6.

Паропроницаемость синтетической кожи СКЭ и СКЭ1 составляет соответственно 4,4 и 5,6 мг/(см²·ч), что значительно превосходит показатель паропроницаемости синтетической кожи марки Велюр (1,5 мг/(см²·ч)) и СКМ (3,6 мг/(см²·ч)). Сравнивая паропроницаемость синтетических кож на основе двух исследуемых марок ПЭУ (рис. 5.5), видно, что значения показателей паропроницаемости находятся в пределах ошибки опыта с близкими абсолютными значениями, поскольку в обоих случаях формируется практически одинаковая волокнисто–пористая структура.

Рост показателя паропроницаемости СКЭ и СКЭ1 по сравнению с промышленными аналогами, связан с формированием высокоразвитой открытопористой структуры, включающей микроволокна гидрофильного полимера, которые представляют собой дополнительные транспортные артерии для водяного пара, а также дополнительной системой микропор, которая, как было показано ранее, формируется вследствие отслаивания волокна от полимерной матрицы в процессе сушки.

Для создания высококачественных синтетических кож с высокими показателями гигиенических свойств, кроме создания высокоразвитой гетеропорозной структуры необходима объемная гидрофильность

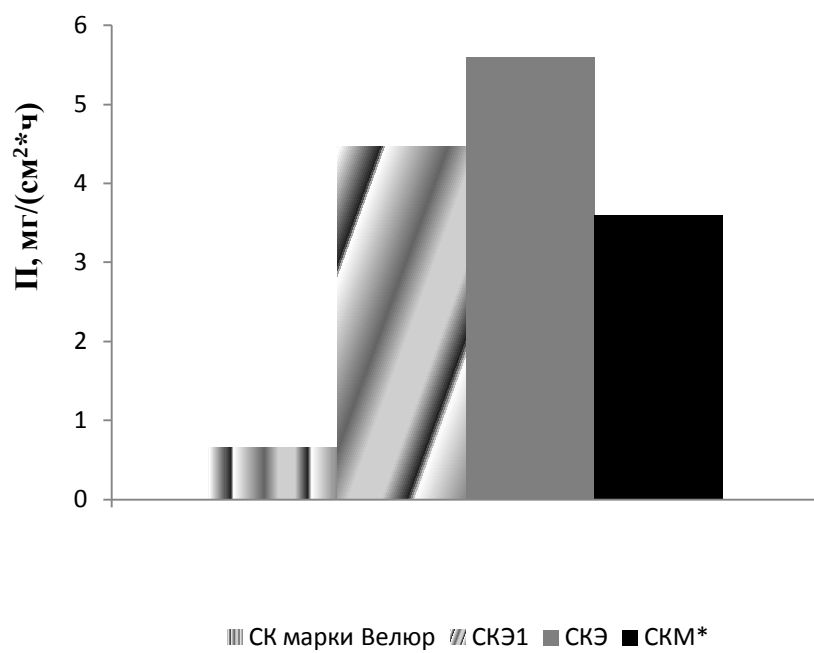


Рис.5.5. Значения паропроницаемости синтетических кож

материала, обеспечивающая сорбцию и отдачу поглощенной влаги материалом.

На рис.5.6 представлены показатели гигроскопичности и влагоотдачи синтетических кож.

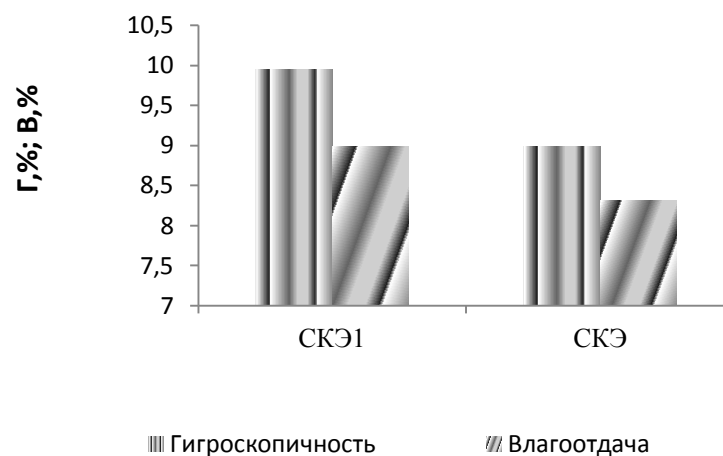
Очевидно, что для разработанных материалов вклад в высокие показатели гигроскопичности и влагоотдачи вносит как гидрофильная сверхпористая основа, так и более гидрофильные, по сравнению с Санпреном LQE-18 и Витуром P0102, полиэфируретаны марки Витур ТМ-1413-85 и Витур ТМ-0533-90.

Гигроскопичность экспериментальных синтетических кож на волокнистой основе, полученной методом электроформования, практически на два порядка превосходит данный показатель у Велюра и СКМ, и составляет от 7,9 до 10,5%.

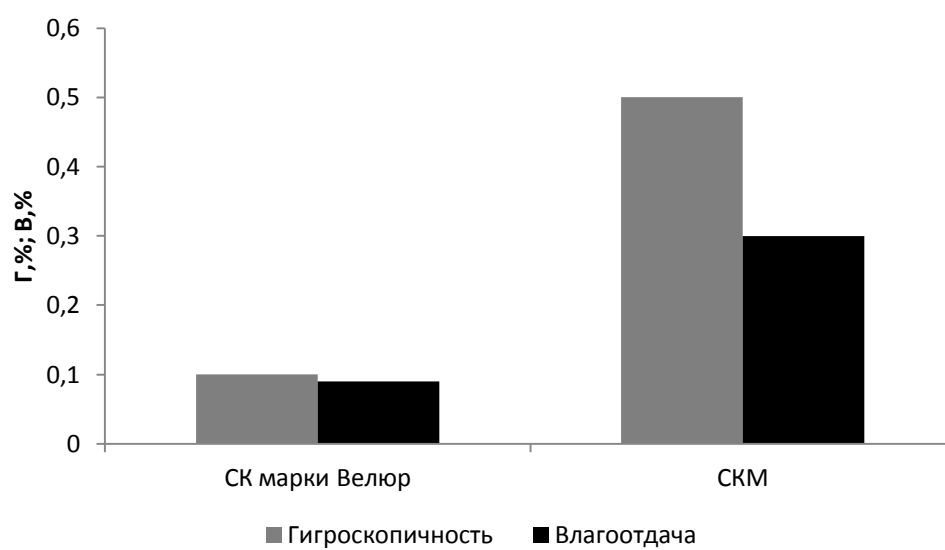
Сравнивая гигроскопичность синтетических кож на основе двух исследуемых марок ПЭУ, видно, что значения показателей гигроскопичности материала на основе ПЭУ ТМ-90, для синтеза которых используют простые олигоэфиры, выше.

Не менее важен для синтетических кож показатель влагоотдачи, которая должна при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 60–70% завершаться за 6–8 ч.

Исследование влагоотдачи показало, что по сравнению с волокнистым нетканым полиамидным материалом, полученным методом электроформования, у синтетических кож наблюдается рост данного показателя, и уменьшение гистерезиса между поглощением влаги и ее отдачей. Это объясняется повышением гидрофобности материала в результате пропитки полимерным связующим, что приводит к незначительному снижению гигроскопичности, положительно отражаясь на показателе влагоотдачи.



а



б

Рис.5.6. Значения гигроскопичности и влагоотдачи синтетических кож: а– на основе ПЭУ ТМ-85 (СКЭ); ПЭУ ТМ-90(СКЭ1) б– марки Велюр и СКМ*

При этом показатель влагоотдачи для синтетических кож на основе исследуемых марок ПЭУ коррелирует с показателем их гигроскопичности и составляет от 7 до 10%.

Результаты исследования кинетики сорбции водяного пара, синтетическими кожами представлены на рис. 5.7-5.10

Видно, что синтетический Велюр как по времени установления сорбционного равновесия, так и по величине сорбционной емкости значительно отличается от экспериментальных синтетических кож. Установлено, что для СКЭ и СКЭ1 сорбционное равновесие достигается значительно раньше (рис.5.8,5,9.) и величина сорбционной емкости составляет порядка 0,2 и 0,25 г/г, что существенно выше, чем у Велюра, для которого показатель сорбционной емкости составляет порядка 0,05 г/г. Это объясняется высокой объемной гидрофильностью полученных материала, о которой говорилось ранее.

На рис. 5.10 изображены изотермы сорбции паров воды синтетическими кожами. Полученные кривые имеют вогнутый характер с выраженным повышением сорбции водяного пара при значениях P/P_s от 70 до 100%, что в наибольшей степени характерно для экспериментальных синтетических кож. При этом следует отметить, что сорбционная емкость СКЭ1 несколько выше чем у СКЭ.

На рис. 5.11 и 5.12 приведены показатели физико–механических свойств синтетических кож.

Из приведенных диаграмм видно, что по показателю предела прочности при растяжении, полученные синтетические кожи на полиамидной волокнистой основе, полностью соответствуют синтетической коже, полученной методом селективной экстракции и незначительно уступают СК марки Велюр.

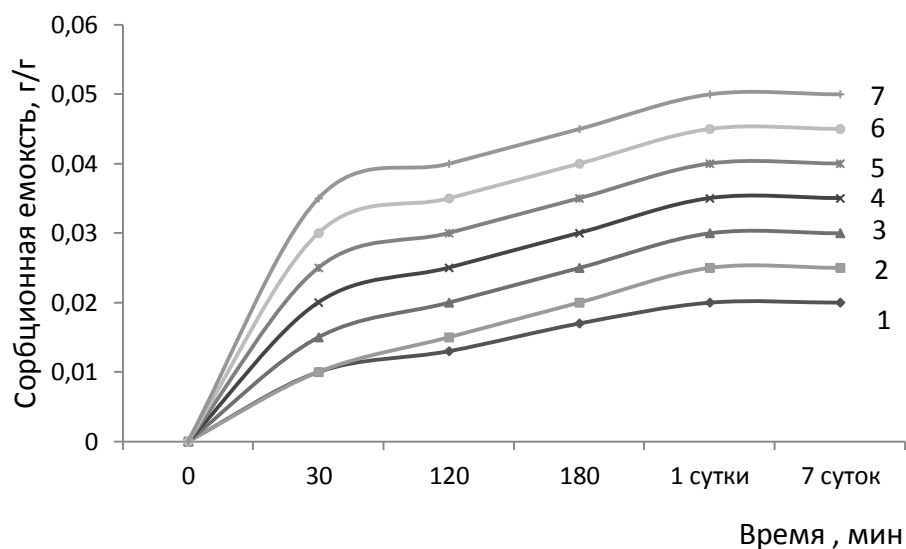


Рис. 5.7. Кинетические кривые сорбции водяного пара синтетическими кожей Велюр; р/в: 1 – 9,70%; 2 – 35,40%; 3 – 46,50%; 4 – 58,60%; 5 – 65,00%; 6 – 88,40%; 7 – 100%.

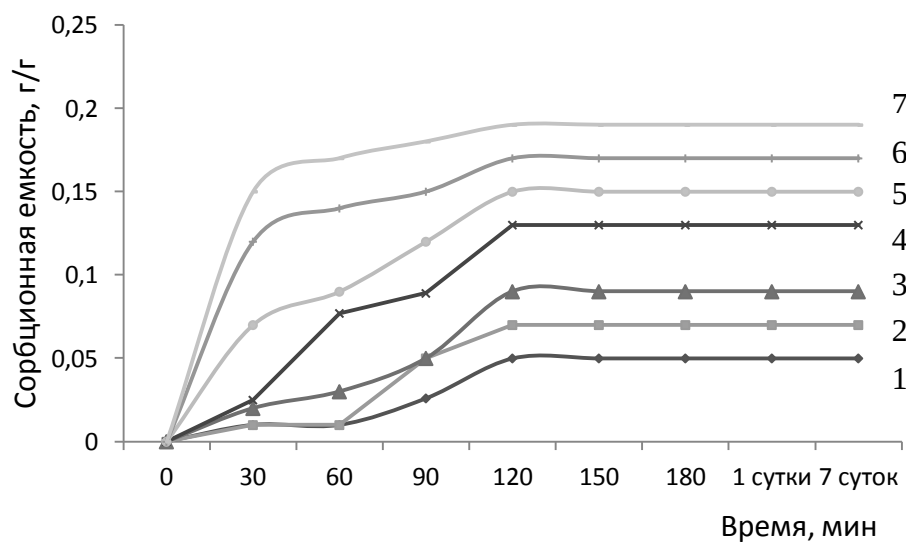


Рис. 5.8. Кинетические кривые сорбции водяного пара синтетическими кожей СКЭ; р/в: 1 – 9,70%; 2 – 35,40%; 3 – 46,50%; 4 – 58,60%; 5 – 65,00%; 6 – 88,40%; 7 – 100%.

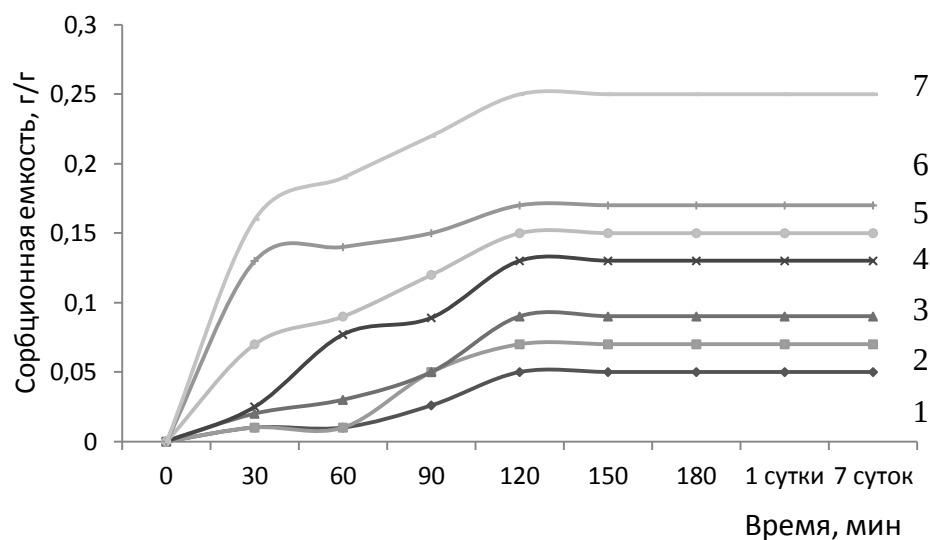


Рис. 5.9. Кинетические кривые сорбции водяного пара синтетическими кожами СКЭ1; р/ps: 1 – 9,70%; 2 – 35,40%; 3 – 46,50%; 4 – 58,60%; 5 – 65,00%; 6 – 88,40%; 7 – 100%.

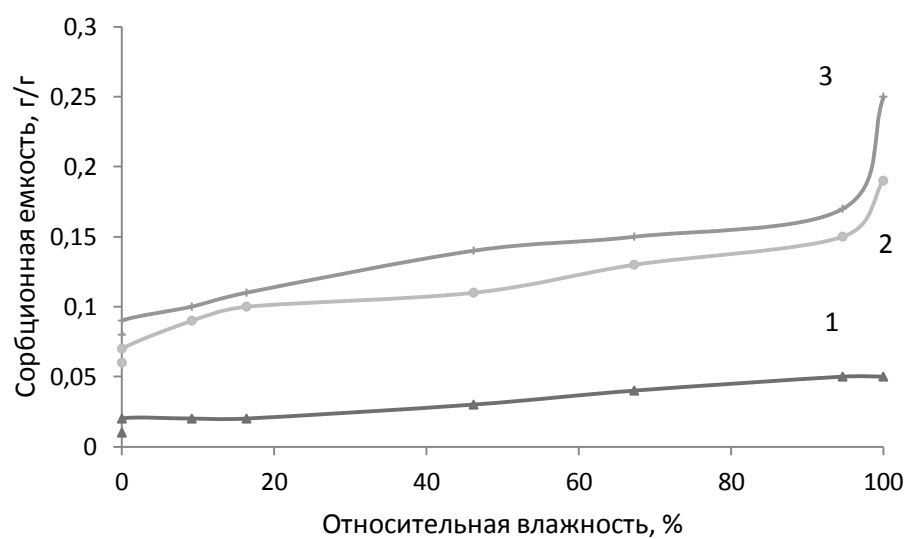


Рис.5.10. Изотермы сорбции водяного пара синтетическими кожами: 1- СК марки Велюр; 2- СКЭ; 3-СКЭ1.

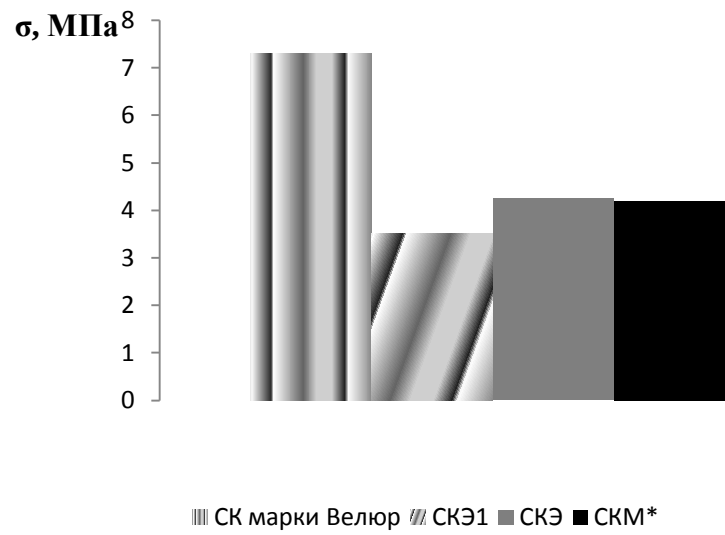


Рис. 5.11. Предел прочности при растяжении синтетических кож

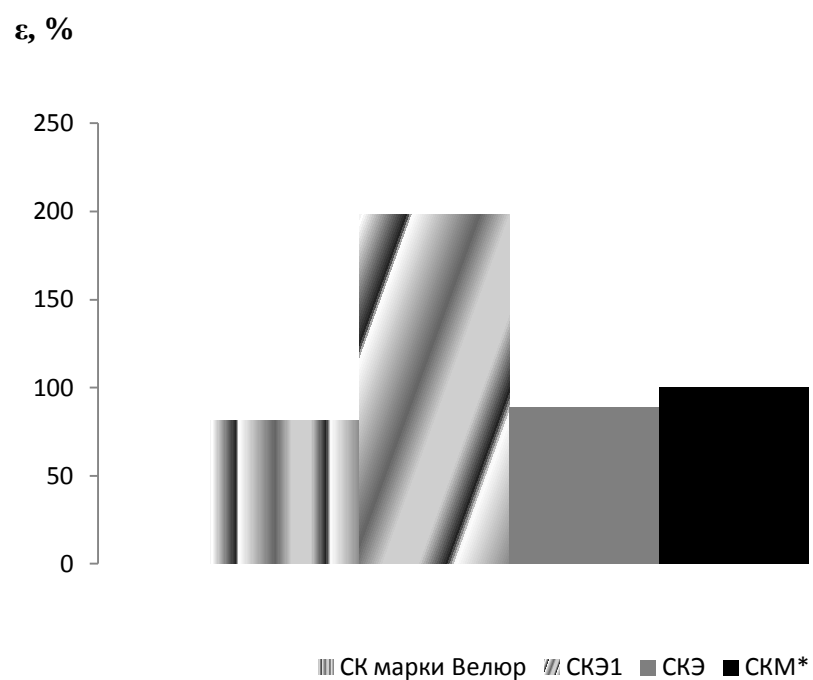


Рис.5.12. Относительное удлинение при разрыве синтетических кож

Малая разница в показателе предела прочности при растяжении при несопоставимой разнице в толщине этих материалов, связана с большим привесом связующего в экспериментальных синтетических кожах (см. табл.5.1), наличием армирующей составляющей в виде более прочных, по сравнению с полипропиленовыми и полиэфирным, полиамидных волокон, иным механизмом деформации и разрушения электросформованных полотен, чем у иглопробивных полотен, а также видом полимерного связующего, обладающего меньшей гетерогенностью, чем Санпрен и Витур Р0112.

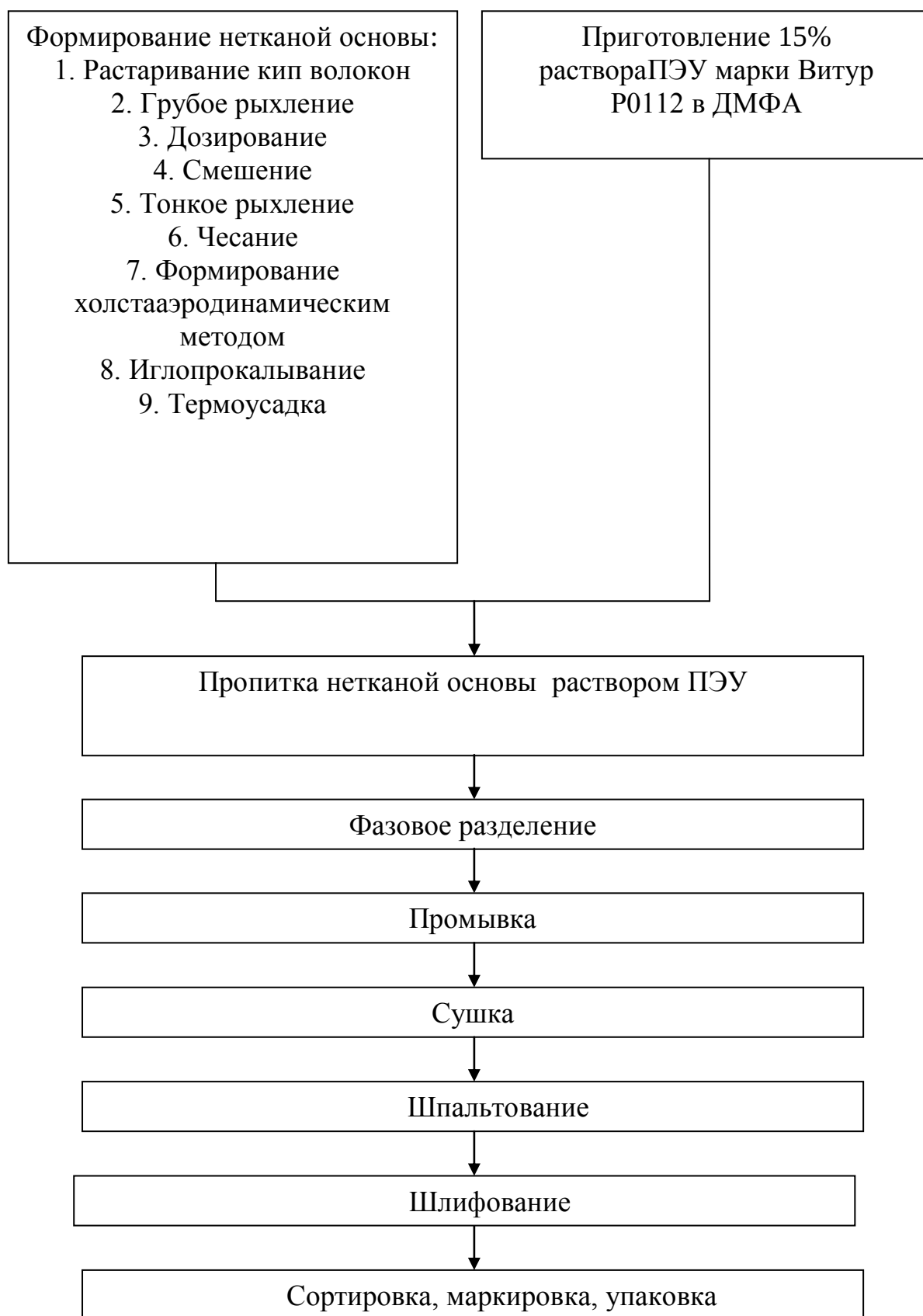
Таким образом, разработаны подходы и предложены технологические решения получения полиэфируретановых синтетических кож, с использованием новых полиэфируретанов марки Витур и нетканого материала, полученного методом электроформования. Исследованы и сопоставлены структура и свойства экспериментальных синтетических кож с синтетической кожей марки Велюр и СКМ.

5.2 Технология производства синтетических кож на нетканой основе, полученной методом электроформования

Одним из видов современных синтетических кож является обувной Велюр, материал состоящий из нетканой волокнистой основы, пропитанной полиэфируретановым связующим, астабилизированным в структуре нетканого полотна методом фазового разделения в среде нерастворителя, с последующей обязательной промывкой полуфабриката от остаточного диметилформамида, сушкой и двухсторонним шлифованием.

Блок схема производства синтетического Велюра приведена на рис. 5.13

Как было показано ранее основным сырьем для производства нетканых основ в промышленном масштабе является смеска полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) и полипропиленовых (ПП) волокон в соотношении 70:30.

Блок - схема производства синтетической кожи марки Велюр**Рис. 5.13. Блок-схема производства синтетической кожи марки Велюр**

Традиционная технология производства нетканых основ включает в себя последовательность таких операций как: грубое рыхление, дозирование, смешение, тонкое рыхление, чесание, формирование холста, иглопрокалывание и термообработка.

Целью операции грубого рыхления, является разволокнение волокнистого сырья и доведение волокнистой массы до постоянной плотности, необходимой для точного объемного дозирования различных волокон смеси. Каждый вид волокон в смеси проходит эту операцию отдельно друг от друга, при этом происходит предварительное очищение волокна от примесей.

После объемного дозирования каждое волокно в виде ленты питающими валками подается на транспортер, где происходит наложение лент друг на друга. Затем многослойная лента разделяется на отдельные фрагменты, подаваемые пневмотранспортом на смешение в смесители непрерывного действия.

В результате операции тонкого рыхления и чесания происходит дальнейшее разделение фрагментов волокнистой массы на более мелкие структурные элементы и формирование ватки – прореса, которая поступает на формирование волокнистого холста.

Для производства нетканых основ в промышленности искусственных кож используют аэродинамический способ формирования полотен, который позволяет получать изотропные холсты с хаотичным расположением волокон.

Для упрочнения нетканые полотна обрабатывают на иглопробивных машинах, путем протаскивания волокон через объем нетканого холста и их перепутывания зазубринами игл специальной конструкции. Плотность иглопрокалывания в среднем составляет 180 см^{-2} .

Окончательной операцией в производстве нетканых основ для СК является операция термоусадки горячим воздухом в термокамере проходного типа. Термообработку проводят при температуре $150\text{-}200^{\circ}\text{C}$ и скорости подачи материала $10\text{-}15 \text{ м/мин}$.

Описанная технология состоит из достаточно сложных, энергоемких операций, требующих применение крупногабаритного металлоемкого оборудования.

В результате реализации этой технологии получают иглопробивные нетканые материалы с поверхностной плотностью порядка 350 - 700 г/м², структурные особенности и свойства которых подробно описаны в разд.3 настоящей работы.

Параллельно готовят раствор ПЭУ марки Витур Р0112 в ДМФА. Для обеспечения оптимальных условий пропитки нетканой основы исходные растворы ПЭУ, которые поступают на производство в виде 25–30%-го раствора полимера в ДМФА с динамической вязкостью 8-12 Па·с, разбавляют ДМФА до концентрации 10 – 15% . Раствор ПЭУ для пропитки готовят в герметичных реакторах, с обогреваемым кожухом, снабженных мешалкой.

Подготовленная нетканая основа с размоточного устройства подается в пропиточную ванну, как правило петлевого типа, заполненную заранее приготовленным 10% раствором ПЭУ в ДМФА. Пройдя отжимную пару валков на выходе из пропиточной ванны, полуфабрикат поступает на операцию фазового разделения, которую проводят в осадительных ваннах, заполненных осадителем (10-30% р-р ДМФА в воде). После осадительной ванны, пройдя отжимную пару валков, материал поступает на операцию промывки, цель которой удаление остаточного ДМФА. После отжимной пары мокрый материал сматывается в рулон. Все вышеперечисленные операции объединены в поточную линию, скорость работы которой 4–8 м/мин.

Мокрый полуфабрикат подается в сушильную камеру туннельного типа, в которой происходит удаление из межпорового пространства воды. Температура сушки 150°C, скорость 15 м/мин.

Высушенный полуфабрикат двоят и подают на шлифовальный агрегат, где происходит его двусторонняя обработка абразивными валами для придания материалу велюроподобного грифа.

Как было показано в литературном обзоре и в экспериментальных главах одним из новых подходов к созданию конкурентоспособных синтетических кож является технология производства СК (далее СКМ) методом селективной экстракции.

Блок схема производства СКМ представлена на рис. 5.14

Технология включает в себя производство нетканой основы, которое аналогично вышеописанному производству за исключением двух различий. Первое связано с применением иного волокнистого сырья, а второе с отсутствием в технологической схеме производства нетканой основы заключительной операции термообработки.

Основным сырьем для производства нетканого холста для СКМ являются бикомпонентные волокна "матрица" – "фибрилла" (рис. 5.15), где «матрица» получена из полиэтилена высокого давления (ПЭВД), а в «острова» из полиэфира (ПЭ). Для упрочнения полотен используют только операцию иглопрокалывания, исключая термообработку во избежание подплавления "матрицы".

Параллельно с производством основы, готовят 10% раствор ПЭУ марки Санпрен LQE-18 в ДМФА и селективный растворитель, в качестве которого используют ксилол.

Раствор для пропитки готовят аналогично производству Велюра. Селективный растворитель доводят до температуры кипения 145-150°C. в герметично закрытом автоклаве.

Реализация процессов пропитки, фазового разделения, промывки и сушки аналогична производству традиционной СК.

Блок-схема производства СКМ



5.14. Блок-схема производства СКМ

После этих операций полуфабрикат должен поступать в герметично закрытую ванну, заполненную кипящим растворителем, где происходит процесс селективной экстракции «матрицы» из уже сформированной и обработанной полимерным связующим нетканой основы. Процесс вероятно должен осуществляться на высокой скорости, во избежание подрастворения полиэфируретана и видоизменения сформированной пористой структуры.

После этой операции полуфабрикат подается в промывочную ванну, где происходит удаление активного, высокотоксичного растворителя из межпорового пространства и в сушильную камеру для удаления воды. Температура сушки 150°C, скорость 15 м/мин.

Следует отметить, что описанная технология, безусловно сложна для реализации и небезопасна с экологической точки зрения. Также как и традиционная технология производства СК, она предполагает использование процессов рекуперации и ректификации в более сложном варианте реализации.

Как было показано в предыдущих разделах в результате технологии селективной экстракции получают синтетическую кожу из мультифибриллярных волокна титра 0,1 – 0,01 текс с диаметром в несколько микрометров, равномерно распределенных в структуре микропористой полиэфируретановой матрицы (рис. 5.16)

В настоящей работе предложена технология производства нового вида синтетических кож (далее СКЭ и СКЭ 1) на нетканой основе, полученной методом электроформования, и новых отечественных ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85 (СКЭ) и Витур ТМ-0533-90 (СКЭ1).

На рис. 5.17 представлена блок–схема производства СКЭ.

В качестве прядильного раствора использовали 15 % раствор ПА 6/66 в спирто (этанол) – водной смеси (70:30). Прядильный раствор готовили при температуре 90°C в герметичном обогреваемом смесителе, снабженном мешалкой. Полученный прядильный раствор для окончательной

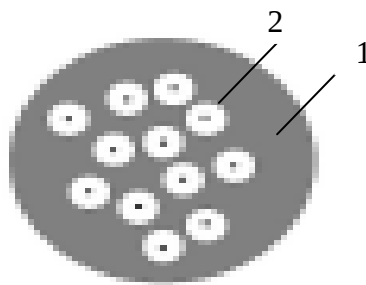
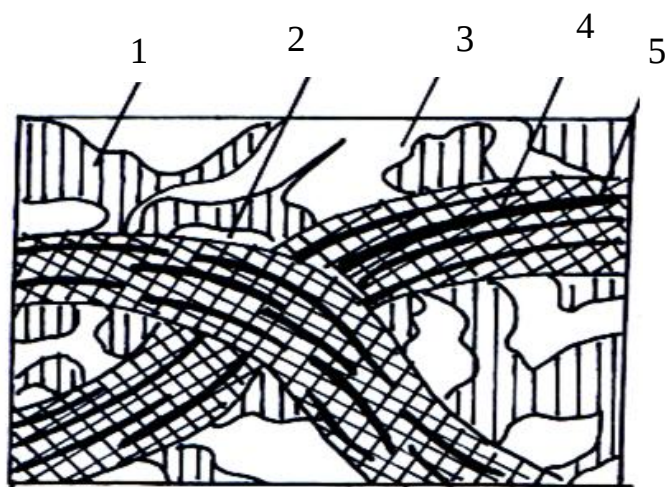
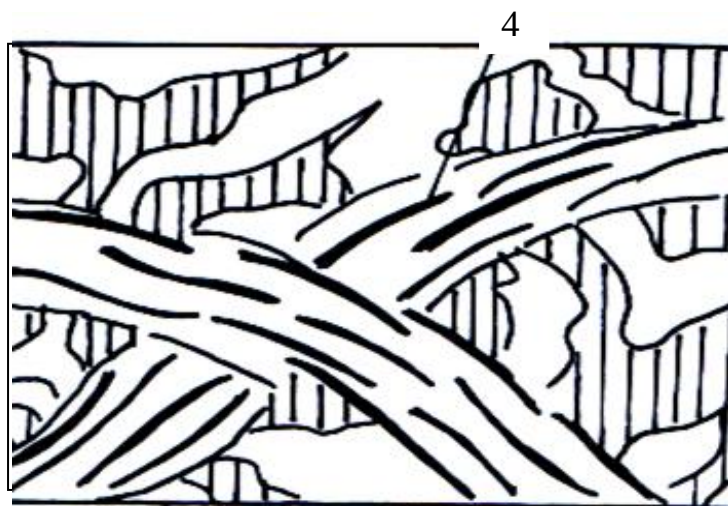


Рис. 5.15 Структура БКВ вида «острова в море» [2]:

1- матрица ("море"); 2- фибриллы ("острова")



а



б

Рис. 5.16 Модель изменения структура синтетической кожи СКМ:

1 - полиэфируретановый каркас; 2-пустоты на границе между волокном и каркасом; 3-микропоры; 4- микрофибриллярные волокна из полиэфира; 5 - матрица бикомпонентного волокна из ПЭ. [2]

коррекции вязкости и электропроводности перекачивается насосом во второй, обогреваемый и снабженный мешалкой смеситель.

Далее, через фильтр для очистки от гелей и механических примесей, раствор подавали в инжекторный коллектор прядильной камеры, откуда раствор под высоким отрицательным напряжением непрерывно инжестировался в межэлектродное пространство и оседал на осадительный электрод.

Процесс прядения проводили при следующих режимах: напряжение на электродах 30 кВт; расстояние между электродами 20–30 см; объемный расход прядильного раствора 30–35 мл/час.

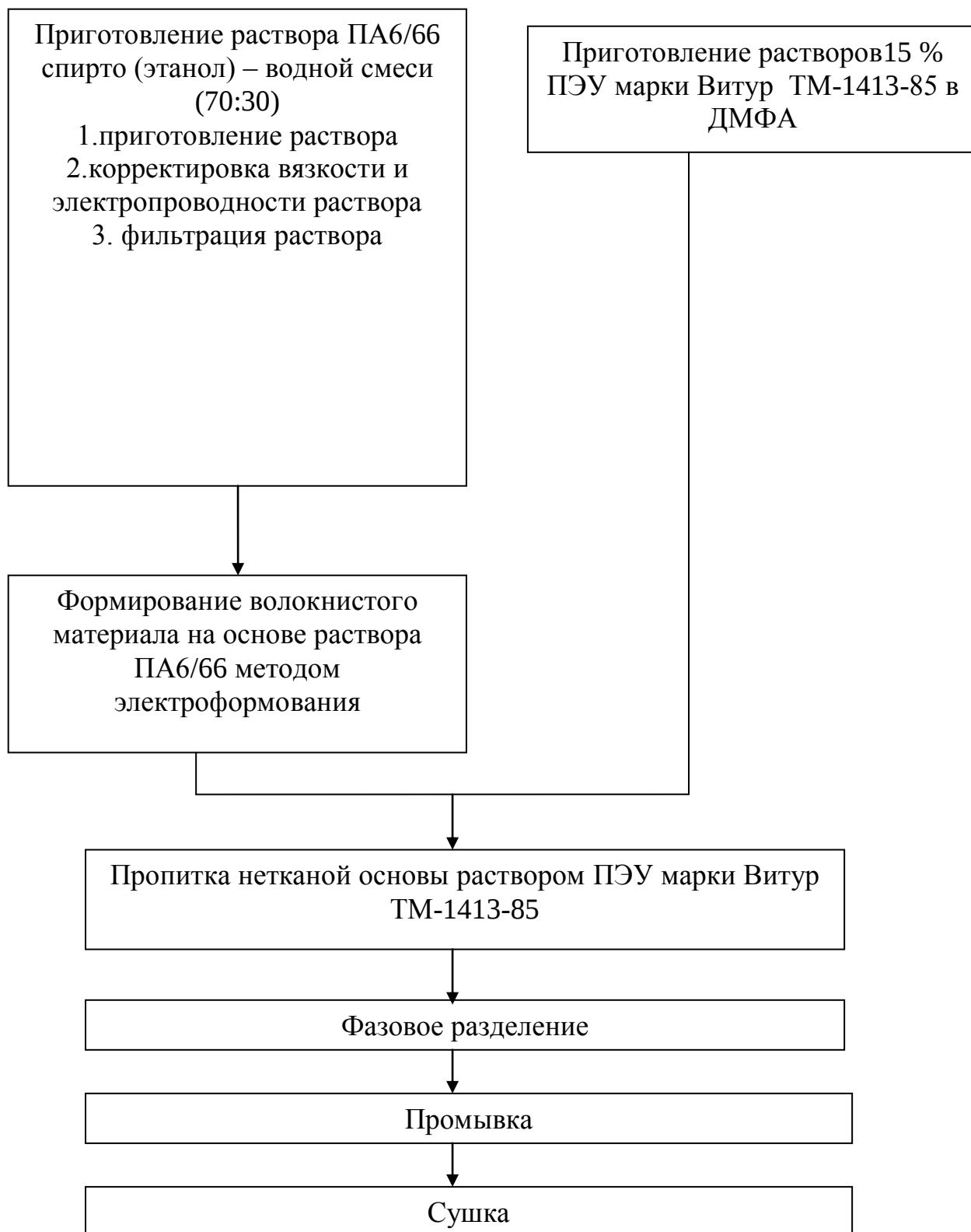
Параллельно готовили раствор ПЭУ марки Витур ТМ-1413-85 для пропитки. В отличие от традиционной технологии, в которой полиэфируретаны поступают на производство в виде растворов, в данной работе использовали гранулированный ПЭУ. Раствор полимера в ДМФА 15% концентрации готовили самостоятельно в герметичном обогреваемом реакторе при интенсивном перемешивании в течение 2 часов при температуре 90°C.

Затем реализовывали ту же последовательность операций, что и при производстве Велюра.

В результате предложенной технологии были получены образцы синтетической кожи с кожеподобной органолептикой, гетеропорозной волокнисто-пористой структурой, состоящей аналогично СКМ из волокон микроразмерного ряда, обладающей сравнимой с СКМ пористостью, высокой удельной поверхностью, и имеющей более широкий размерный разброс элементов.

Следует отметить, что данный способ производства более предпочтителен по сравнению с методом селективной экстракции с точки зрения экологических рисков и не требует модификации процессов рекуперации и ректификации, предусмотренных в традиционной технологии производства СК.

Блок-схема производства СКЭ



5.17. Блок-схема производства СКЭ

В табл. 5.2 приведена сравнительная характеристика эксплуатационных свойств полученных материалов.

Таблица 5.2 . Сравнительные характеристика 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, %	9,8	7,4	0,09	0,3
Предел прочности при растяжении, МПа	3,5	4,1	7,2	4,2
Относительное удлинение при разрыве, %	210	240	75	50-143

*[111], **[7]

Как следует из данных, приведенных в таблице, полученные синтетические кожи обладают меньшей толщиной (1,3–1,5 мм), низкой усадкой (1,7–2,3%) и более высокими показателями паропроницаемости (4,4–5,8 мг/(см²·час)) и гигроскопичности (8,6 - 10%) по сравнению синтетической кожей марки Велюр и СКМ.

В целом проведенные исследования и полученные результаты позволяют предложить альтернативную технологию производства синтетических кож на основе нетканых полотен, полученных методом электроформования, и новых отечественных растворов полиэфируретанов и 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 получения синтетических кож на нетканой основе, сформированной методом электрокапиллярного формования, и новых отечественных растворов ПЭУ.

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 -30 В, 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 (~в 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. При этом вязкость более гибкого Витура ТМ-1413-85 в 2 раза выше вязкости раствора ПЭУ марки Витур ТМ-0533-90.

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, ε_{отн} =210-240%).

Список библиографических источников

1. Жуков Ю.В. Итоги работы легкой промышленности в 2009 г // Кожевенно-обувная промышленность. 2010 г. № 2, С. 3-6.
2. Бокова Е.С. Современное направление развития переработки полимеров [Текст]: учеб.пособие, М: МГУДТ, 2011. С. 97.
3. Андрианова Г.П. Некоторые подходы к созданию требуемой структуры и комплекса свойств искусственной кожи // Тезисы докладов Всесоюзной научно-технич. конф. «Повышение технического уровня производства и качества искусственных кож и пленочных материалов для одежды и обуви». М.,1989. С.7 – 10.
4. Химия и технология производства, переработки и применения ПУ и сырье для них // Тезисы докладов Всесоюзной конференции 17-21окт. 1988. Суздаль. 1988. С. 214.
5. Козлов С.Н. Мировые тенденции развития и актуальные проблемы исследования в области разработки искусственных и синтетических материалов // Тезисы докладов Всесоюзной научно-технич. конф. «Повышение технического уровня производства и качества искусственных кож и пленочных материалов для одежды и обуви» М., 1989. С.1 – 7.
6. Козлов С.Н, Вершинин Л.В. Синтетическая кожа нового поколения и методы оценки ее свойств // Кожевенно-обувная промышленность. 1997. №6. С. 39 – 41.
7. 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 – 61.
8. Андрианова Г.П. Искусственные кожи – типы, строение, свойства, применение // СОЖ,1999. № 9. С. 52-58
9. Почивалов А.В., Мизеровский Л.Н., Козлов С.Н., Вершинин Л.В. Физико-химические основы процесса формирования фибриллярной структуры

- синтетической кожи методом селективной экстракции // Текстильная химия. 1998. №1. С.49 – 54.
- 10.Yost W. Analysis of the synthetics for shoe upper materials // American shoemaking. 1986. V. 332. №12. P. 12 – 14, 16 – 20.
 - 11.Свойства, получение и применение ИК и плёночных материалов // Сб. статей М., ЦНИИТЭИЛЕГПРОМ 1990, С. 151.
 - 12.Ермолаева О.В., Шапошникова Т.К., Чуйкова Л.Г. и др. Сопоставление структуры и влагообменных свойств натуральных и искусственных кож // Кожевенно-обувная промышленность. 1982. №2. С. 47 – 51.
 - 13.Ямамото К. Структура и свойства искусственных кож по материалам японской патентной литературы с 1962 по 1983 гг. // Хихаху кагаку. 1983. Т.29. №1. С.1.
 - 14.Цивинская Л.К., Гайдарова Л.Л., Андрианова Г.П. и др. Анализ технологических факторов, регулирующих свойства пористого покрытия обувной синтетической кожи // Вестник «Наука и образование» М., МГУДТ. 2006. № С.110-116.
 - 15.Зайончковский Л.Д. Некоторые вопросы гигиенических свойств и структуры искусственной кожи для верха обуви. [Текст]: М., «Лёгкая индустрия». 1968. С.102.
 - 16.Митев Д., Цветков П. О создании структуры материала для обуви с идеальной пористостью, гидрофильностью и паропроницаемостью. Кожевенно-обувная промышленность. 1978. №6. С. 52.
 - 17.Bueno Abella J. Cuero artificial de poliuretano coagulado// Rev.sta de plastical mudernos. 1983.V.44 № 319. P. 88 – 92.
 - 18.Combelin Y. Systems pur heterophosec. Compatibilite sequences rigides – sequences souples // Caontchoucs et plastiques. 1982. V. 59. №61. P. 153 – 161.
 - 19.Seyfarth H.E. Lederimitate aus superfeinen fasern // J.Textiltechnic. 1987. V. 37 №3. P. 118 – 120.

20. Гривцова Л.А., Гневушева И.Б., Танкова Н.А., Саутин Б.В. О влиянии сквозной пористости на паропроницаемость полимерных материалов // Кожевенно-обувная промышленность. 1980. №10. С. 44 – 46.
21. Чуйкова Л.Ф., Гривцова Л.А., Танкова Н.А., Ермолаева О.В., и др. Особенности процесса влагопереноса в материалах, различающихся гидрофильностью и пористой структурой // Кожевенно-обувная промышленность. 1983. №12. С. 48 -51.
22. Чалых А.Е., Злобин В.Б., Андрианова Г.П. Оценка гигиенических свойств пористых полимерных материалов для верха обуви // Кожевенно-обувная промышленность. 1986. №5. С. 48 – 51.
23. Браславский В.А. Капиллярные процессы в текстильных материалах [Текст]. - М.: Легпромиздат, 1987. - С.110.
24. Михайлов А.Н. Химия и физика коллагена кожного покрова. [Текст]: М., Химия. 1980. 278 С.
25. Bender H., Bueno Abella J The utilization of synthetic upper materials and their behavior // Schuh. Technik. 1981. №4. P.272 – 281.
26. Патент 62/33352 МКИ D 06 N 3/00 (Япония) Способ изготовления листового кожаменителя с улучшенной перерабатываемостью. 1987.
27. Патент 62/35612 МКИ D 06 3/00 (Япония) Ткань со свойствами тканых или трикотажных изделий. 1988
28. Производство искусственных кож с полиуретановым покрытием в США и Великобритании // Пром. иск. Кож. 1980. С.45.
29. Авт. свид. № 413877 D 06 3/14 (СССР) Способ получения синтетической кожи. 1982.
30. Патент №79831 D06 3/00 (Польша) Получение листового материала. 1978.
31. Adumetresei C., Micrana C., Ciobanu C. Piele sintetica promerica pe baza de poliuretani indigeni // Ind usoara. 1985. V 32. №10. P.415 – 448.

32. *Александров К.Н., Фрейдгейм К.И., Алексеенко В.И., Михайлов В.А.*
Полиуретаны в производстве искусственных материалов для одежды и обуви. [Текст]: М. Легкая индустрия. 1977. С.256.
33. Патент 58/251970 МКИ D 06 3/14 (Япония). Изготовление пористого листа с текстурированной поверхностью. 1985.
34. Патент 63/61966 МКИ 4 C08 9/28 (Япония). Способ получения пористых уретановых материалов. 1988.
35. Патент 63/65697 МКИ 4 C08 9/28 (Япония). Пористый листовый материал и способ его получения. 1988.
36. Патент 62/45512 МКИ D 06 3/00 (Япония). Ткань со свойствами и внешним видом кожи . 1989.
37. Патент 62/01586 МКИ4 D 06 3/14 (Япония). Синтетическая кожа и способ ее получения. 1989.
38. *Гривцова Л.А., Гневушева И.Б., Танкова Н.А., Саутин Б.В.* О влиянии сквозной пористости на паропроницаемость полимерных материалов // Кожевенно-обувная промышленность. 1980. №10. С. 44 – 46.
39. *Чалых Т.И.* Кинетика проницаемости и сорбции паров воды натуральной и искусственной кожей // Научные труды ВНИИПИК. 1980. С.79 – 82.
40. Патент CN201806032 (U) Breathable synthetic leather upper / Wence Xiong; Jiansheng Zhao; Baosen Li; Siliang Xiong; Заявитель и патентообладатель: Shanghai Central China Technology Dev CO LTD; - № CN20102517704U; заявл. 31.08.10; публ. 27.04.11
41. Патент CN101748614 (A) Production method of Europa suede-feel polyurethane synthetic leather / Guangming Bao; Yanxi Cheng; Lihong Da; Wanli Huang; Min Jin; Yong Tang; Yifeng Wang; Заявитель и патентообладатель: Anhuianli Artificial Leather; - № CN20091251411; заявл. 18.12.09; публ. 23.06.10
42. Патент Российской Федерации Способ получения искусственной кожи / Вершинин Л.В.; Демина Г.С.; Козлов С.Н.; Кузина Л.В.; Мизеровский Л.Н.; Почивалов К.В.; Репина Н.С.; Романенко Н.Ф.; Сорокина Т.Б.;

- Чаянов Р.А.; Яковлев К.П.; Яхнин Е.Д.; Заявитель и патенообладатель: Центральный научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи; -№ 2193306; заявл.01.06.94 публ. 09.02.95
- 43.Патент TW583373 (B) Method of manufacturing micro fibrous synthetic leather and micro fibrous fabric/ Wang Cang Ching-Tang [TW]; Lin Mong-Ching [TW]; Feng Chung-Ching [TW]; Cheng Kuo-Kuang [TW]; Lin Chin-Yi [TW]; Заявитель и патентообладатель: San Fang Chemical Industry CO [TW]; - № TW20020119325; заявл. 23.08.02; публ. 11.04.04
- 44.Патент MXPA02002834A Method for production of synthetic leather/ Horst Lorenz [DE]; Заявитель и патентообладатель: Freudenberg Carl KG [DE]; - № MX2002PA02834; заявл. 14.03.02; публ. 27.07.04
- 45.Патент CN102071495 (A) Figured sea-island super-fine fiber, and preparation method thereof and synthetic leather preparing process method using same / Yuemin Zeng; Hongtao Yu; Faqing Wu; Chunhu Zhao; Заявитель и патентообладатель: Yantai Wanhua Micro Fibre CO LTD; - № CN20101554602; заявл. 29.10.10; публ.25.05.11
- 46.Патент JP6093571 (A) Production of synthetic leather/ Ishikawa Haruo; Mitsuhashi Toshikatsu; Morimoto Masuhiro; Заявитель и патентообладатель: Hosokawa Micron KK; Danchi Lace KK; - № JP19910318744; заявл. 26.09.91; публ. 05.04.94
- 47.Патент JP11035653 (A) Silk fibroin-based composition / Osawa Zenjiro; Inoue Makoto; Заявитель и патентообладатель: Nippon Polyurethane Kogyo KK; - № JP19970205359; заявл. 15.07.97; публ. 09.02.99
- 48.Патент JP3064583 (A) Synthetic leather and its production / Osawa Katsumi; Заявитель и патентообладатель: Achilles CORP - № JP19890199061; заявл.31.07.89; публ.19.03.91
- 49.Патент US2011244746 (A1) Synthetic leather fabric with lyocell backing and method of producing the same / Dobin J Michael [US]; Заявитель и патентообладатель: Valley forge fabrics INC [US]; - № US201113078365; заявл.01.04.11; публ.06.10.11

50. <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B8%D0%BE%D1%86%D0%B5%D0%BB%D0%BB>
51. Патент CN102071495 (A) Figured sea-island super-fine fiber, and preparation method thereof and synthetic leather preparing process method using same / Yuemin Zeng; Hongtao Yu; Faqing Wu; Chunhu Zhao; Заявитель и патентообладатель: Yantai Wanhua Micro Fibre CO LTD; - № CN20101554602; заявл. 29.10.10; публ. 25.05.11
52. Патент CN101956333 (A) Method for improving hygienic performance of figured-island superfine fiber synthetic leather / Feiyue Zhang; Xingyuan Ma; Xiaolei Zhang; Заявитель и патентообладатель: China Leather and Footwear Industry res INST; - № CN20101262234; заявл. 25.08.10; публ. 26.01.11
53. Патент WO2012003714 (A1) Nanosyntetic leather and nano PU imitation leather / Zhang Ruofei [CN].; Заявитель и патентообладатель: Shanghaiike Aike Fasshion CoLTD [CN]; Zhang Ruofei [CN] - № WO2011CN01123; заявл. 07.07.11; опубл. 01.12.12
54. Патент CN101407997 (A) Nano pulp for producing nano synthetic leather base by wet method and wet method process thereof /Univ Wenzhou [CN].; Заявитель и патентообладатель: Haojun Fan [CN]; Yi Chen [CN]; Ruowang Liu [CN]; Daosheng Dai [CN]; Jxin Yuan [CN] № CN20081162448 ; заявл. 11.14.08; опубл. 04.15.09
55. Патент CN1354200 (A) Nano-filler modified polyurethane base material for synthetic leather and polyurethane synthetic leather / Liu Ying [CN]; Tr Mingjing [CN]; Feng Xiaoting [CN].; Заявитель и патентообладатель: Chengdu Tianke Chuanda Nano [CN] - № CN20011029200; заявл. 12.08.01; опубл. 04.15.09
56. Патент CN1173569 (A) Method of producing polyurethane synthetic leather by using concave-convex clay rod as filler / Jin Yeling [CN].; Заявитель и патентообладатель: Huaiyin ind special school [CN] - № CN19971006943; заявл. 22.04.97; опубл. 18.02.98

- 57.Патент JP7070600 (A) Collagen powder / Hayashida Hideki; Заявитель и патентообладатель: Showa Denko KK - № JP19930218822; заявл.02.09.93; опубл.18.04.94
- 58.Патент CN1781962 (A) Method for producing polyurethane resin for synthetic leather / Zhao Yajuan Qiao [CN]; Заявитель и патентообладатель: Zhao Yajuan; - № CN20041011296; заявл.03.12.04; публ.07.06.06
- 59.Патент CN1781962 (A) Method for producing polyurethane resin for synthetic leather / Zhao Yajuan Qiao [CN]; Заявитель и патентообладатель: Zhao Yajuan; - № CN20041011296; заявл.03.12.04; публ.07.06.06
- 60.Патент CN1882630 (A) Polyurethane resin for synthetic leather and porous sheet material / Kobayashi Yoshio [JP]; Заявитель и патентообладатель: Sanyo Chemical IND LTD [JP]; - № CN20048034109; заявл. 01.04.04; публ. 20.12.06
- 61.Патент JP11035653 (A) Silk fibroin-based composition / Osawa Zenjiro; Inoue Makoto; Заявитель и патентообладатель: Nippon Polyurethane Kogyo KK; - № JP19970205359; заявл. 15.07.97; публ. 09.02.99
- 62.Патент JP3064583 (A) Synthetic leather and its production / Osawa Katsumi; Заявитель и патентообладатель: Achilles CORP - № JP19890199061; заявл.31.07.89; публ.19.03.91
- 63.Патент CN101629387 (A) Micro-fiber knitted fabric synthetic leather and manufacturing method thereof / Zhongshan Yao; Заявитель и патентообладатель: Shandong Tongda Textile Printi - № CN20091017437; заявл. 30.07.09; публ. 20.01.10
- 64.Патент KR20080075872 (A) Base for synthetic leather and synthetic leathers made by using the same / Makiyama Norio [JP]; Ando Yoshiyuki [JP]; Заявитель и патентообладатель: KURARAY CO [JP] - № KR20087014143; заявл. 19.08.08; публ. 20.05.09
- 65.Патент WO2007069628 (A1) Base for synthetic leather and synthetic leathers made by using the same / Tsuyoshi [JP]; Makiyama Norio [JP]; Заявитель и

- патентообладатель: Fujisawa Michinori [JP]; Tanaka Jiro[JP] - № WO2006JP324812; заявл. 13.12.06; публ. 21.06.07
- 66.Патент WO2008013206 (A1) Synthetic leather, base to be used in the leather, and processes for production of both /Okada Hozuma; Ichihashi Kunio; Заявитель и патентообладатель: TRADIK CO LTD [JP] - № WO2007JP64602; заявл. 25.07.07; публ.31.01.08
- 67.Патент JP2000080548 (A) Production of shrink nonwoven fabric / Tanba Yoshihiro; Заявитель и патентообладатель: Fujisawa Michinori - № JP19980252218; заявл.07.09.98; публ. 21.03.00
- 68.Патент JP11021750 (A) Production of multi component synthetic fiber entangled nonwoven fabric/ Hirano Shigeru; Заявитель и патентообладатель: Teijin LTD - № JP19970175628; заявл. 01.07.99; публ. 26.01.99
- 69.Патент KR940011473 (B1) Synthetic fibers and preparation method thereof / Ando Yoshiyuki [JP]; Заявитель и патентообладатель: Mizuno KK - № JP19270164628; заявл.15.12.94; публ. 12.05.95
- 70.Патент JP3146752 (A) Production of nonwoven fabric basic multi component fiber / Ishikawa Nenki; Заявитель и патентообладатель: IND TECH RES INST - № JP20090196061; заявл.21.06.99; публ.04.12.00
- 71.Патент JP63075188 (A) Base cloth for artificial leather and production thereof / Ooiwa Shinichi; Заявитель и патентообладатель: TORAY DU PONT KK - № JP19860214033; заявл.12.09.86; публ.05.04.88
- 72.Патент JP4272280 (A) Nonwoven fabric for artificial leather / Wakhara Hiroyuki; Tagawa Kenichi; Заявитель и патентообладатель: KANEBO LTD - № JP19910050454; заявл. 22.02.92; публ. 29.09.92
- 73.Патент JP2009197375 (A) Method for producing ultrafine filament nonwoven fabric / Iwashige Yasuhiro; Ozaki Sachihiro; Заявитель и патентообладатель: TEIJIN CORDLEY LTD - № JP20080042839; заявл. 25.02.08; публ.03.09.09
- 74.Патент JP2009197368 (A) Method for producing ultrafine fiber nonwoven fabric for artificial leather / Ozaki Sachihiro; Okawa Nobuo; Заявитель и

патентообладатель: TEIJIN CORDLEY LTD - № JP20080041400;
заявл.22.02.08; публ.03.09.09

- 75.Патент JP2008308784 (A) Base material for artificial leather and method for producing the same / Tanaka Jiro; Makiyama Norio; Заявитель и патентообладатель: KURARAY CO - № JP20070157135; заявл.14.06.07; публ.25.12.08
- 76.Патент JP2008297673 (A) Filament nonwoven fabric and method for base material for artificial leather / Ando Yoshiyuki; Заявитель и патентообладатель: KURARAY CO - № JP20070146779; заявл.01.06.07; публ.11.12.08
- 77.*Цебренько Н.В.* Методы получения и свойства ультратонких синтетических волокон // Известия ВУЗов. Технология лёгкой промышленности. 1985. №3. С. 39 – 43.
- 78.*Гневушева И.Б., Саутин Б.В., Чуйкова Л.Ф. и др.* Влияние гидрофилизации поверхности на паропроницаемость пористых систем // Кожевенно-обувная промышленность. 1980. №9. С. 36 – 39.
- 79.Производство синтетических кож в Японии // ЦНИИТЭИЛП, 1974, С.35-65
- 80.*Зябицкий А.* Теоретические основы формования волокон [Текст]: М.: Химия, 1979 г. – С.503.
- 81.US Patent 2,077,373. Production of artificial fibers / Formals A., patented 13.04.1937.
- 82.US Patent 2,109,333. Artificial fiber construction / Formals A., patented 22.02.1938.
- 83.US Patent 2,116,942. Method and apparatus for the production of fibers / Formals A., patented 10.05.1938.
- 84.*Ramakrishna, S.* Electrospun nanofibers: solving global issues / S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. Teo, T. Yong, Z.Ma, R. Ramaseshan // Materials today. – 2006. – V. 9, № 3 –P. 40–50

85. *Филатов Ю.Н.* Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) [Текст]: М.: Нефть и Газ, 1997 г. – С. 297.
86. *Гуляев А.И.* Технология электроформования волокнистых материалов на основе полисульфона и полидифениленфталида: дисс. канд. техн. наук: 05.17.06 / Гуляев Артем Игоревич. – М., 2009.
87. *Дружинин Э.А.* Производство и свойства фильтрующих материалов Петрянова из ультратонких полимерных волокон. [Текст]: М.: ИздАТ, 2007 г. – С. 280.
88. *А.Т.Матвеев, И.М. Афанасов* Получение нановолокон методом электроформования [Текст]: М.: МГУ, 2010 г. – С. 83.
89. *Bognitzki M, Czado W, Frese T, Schaper A, Hellwig M, Steinhart M, et al.* Nanostructured fibers via electrospinning. // *Adv Mater*, 2001, 13:70-102.
90. *Robinette, E.J.* Synthesis of polymer–polymer nanocomposites using radiation grafting techniques / E.J. Robinette, G.R. Palmese // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. – 2005. – № 236 – P. 216–222
91. *Gopal R.* Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters: Particulate removal / R. Gopal, S. Kaur, C. Y. Feng, C. Chan, S. Ramakrishna, S. Tabe, T. Matsuura // *Journal of Membrane Science*. – 2007. – № 289 – P. 210–219
92. http://www.polymery.ru/blog.php?id_company=51&d_id=394&category=item&page=721
93. http://www.polymery.ru/blog.php?id_company=531&d_id=394&category=item&page=722
94. *Снегирёва Н.С., Вовчук Л.И., Цивинская Л.К. и др.* Регулирование структуры пористых плёнок на основе ацетатов целлюлозы // Тезисы докладов Всесоюз. науч. конф. «Химия, технология и применение целлюлозы и её производных». Суздаль., 1990. С. 166 – 167.

95. *Матвеев Ю.И., Аскадский А.А.* Механические релаксационные свойства плёнок полимеров в зависимости от предыстории их получения из растворов // *Высокомогл. соедин.* 1987, Б. т.29. №4. С. 761 – 762.
96. *Артамонов В.Н., Мастоженский О.А., Солдатов Б.С.* Зависимость фильтрационных характеристик микропористых капроновых мембран от условий получения // *Докл. АН БССР.* 1981. т.25. №4. С.152-162.
97. *Helfand E.* Blockcopolymer theory. III. Statistical mechanics of the microdomain structure // *Macromolecules.* 1975. V.8. P.552 – 556.
98. *Bogart V., Zialonitkul A., Cooper S.L.* Morfology and propeties of segmented copolymers // *Multiphase Polym.Symp., 175-th Chem.Soc. Anaheim. Calif., 1978, Washington. D.C.,1979, P. 30*
99. *Helfand E., Wasserman Z.R.* Bloccopolymer theory. 1Y Cylindrical domains // *Makromolecules.* 1980. №4. V. 13. 1980. P. 994 – 998.
100. *Joel D., Hettrich W.* Wtasciwosci stezonych rozfworow poliuretanow // *Polimery Tworzywa willkoczasteczkowe.* V. 32. №11. 1987. P. 446 – 450.
101. *Abouzahr S., Wilkes G.* Structure-property behavious of segmented polyether – MDI – butandiol based urethanes effect of composition ratio // *Polymer.* 1982. V.23. №7. P. 1077-1086.
102. *Wang S.B., Cooper S.L.* Morfology and properties segmented polyether polyurethaneureas // *Macromolekules.* 1983. V.17. №5. P. 775 – 786.
103. *Лунатов Ю.С., Керча Ю.Ю.* Структура и свойства сегментированного ПУ В кн. "Синтез и свойства блоксополимеров". [Текст] - Киев., Наукова Думка. 1983. С. 5 – 18.
104. *Кольцов Н.И., Ефимов В.А.* Полиуретаны// *Полиуретановые технологии.* 205. № 2. С.9-1.
105. *Райт П., Камминг А.* Полиуретановые эластомеры. [Текст]: пер. с англ. М., Химия. 1973. С. 304.
106. *Саундерс Д, Фриш К.* Химия полиуретанов. [Текст]: пер. с англ. М., Химия. 1968. С.470.

107. *Fourier S., Stephan W., Masczuk D., Reich G.* Stand der Technik von PUR-Koagulations - verfahren sur Herstellung hochwertiger Poromeriks. // Leder Schuhe Lederwaren, 1980, №1, С.9-12
108. *Guy Knafo.* Stricture - related properties of Urethane for coated Fabrics. //Journal Coated Fabrics, 1975, №5, С.142-154
109. *Александров К.Н., Фрейдгейм К.И., Алексеенко В.И., Михайлов В.А.* Полиуретаны в производстве искусственных материалов для одежды и обуви. [Текст]: М.Легкая индустрия. 1977. С.256.
110. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. [Текст]: М.Мир. 1973. С. 429.
111. *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
112. *Вершинин Л.В., Видюков Е.А.* Реологические свойства ПУ растворов и их композиций с наполнителями// Кожевенно-обувная промышленность. 1987. №10. С. 50 -53.
113. *Гайдарова Л.Л., Корнева А.Т., Кутянина Л.Г.* Исследование реологических свойств растворов полиэфируретанов// Известия ВУЗов. Технология легк. пром. 1985. № 4. С. 37-39.
114. *Френкель С.Я., Ельсевич Г.К., Панов Ю.Н.* Концентрированные растворы полимеров (термодинамика и структура). В кн.: Успехи химии и физики полимеров. [Текст]: М., 1970, С. 87-138.
115. *Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю. Сергеева Л.Н.* Структура и свойства полиуретанов. [Текст]: К., Наукова думка, 1970. С. 216.
116. *Марков Н.Г., Кулезнев В.Н. и др.* Деформация полимернаполненных систем Коллоидный журнал, 1979, №4, С.690 -694.
117. *Сагалаев Г.В., Андрианова Н.В., Иванов В.И.* Исследование ориентации полимеров Пластические массы, 1967, №3, С.63-64.

118. *Власов С.В.* Практикум по технологии переработке пластических масс. [Текст]: М., 1980
119. *Ношей А., Мак-Грат Дж.* Блок-сополимеры [Текст]: М., 1980
120. *Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Павлов В.И. и др.* Влияние одноосной деформации на релаксационные характеристики и оптическую анизотропию в сегментированных полиуретанмочевинах. В сб.: Физико-химические свойства и структура полимеров. [Текст]: Киев, 1977.
121. *Рейтлингер С.А.* Проницаемость полимерных материалов. [Текст]: М., 1974
122. *Блейвас Г.И., Ермолаева О.В., Кафезауз А.П.* Пористость пленок на основе различных полиэфируретановых систем // ВНИИПИК, С.72-77
123. *Гайдарова Л.Л., Цивинская Л.К., Андрианова Г.П. и др.* Синтез ПЭУ с повышенной гетерогенностью структуры для обувной синтетической кожи // Вестник МГУДТ.2006.
124. *Тунов В.К., Кирьянова Н.А., Нестеров А.Е.* Исследование молекулярных и надмолекулярных структур полиэфирмочевинуретанов методом двойного лучепреломления // Высокомол. соедин. 1989. А. т.31. №1. С. 171 – 176.
125. *Трезова А.В., Фортунатов О.Г., Летуновский М.П., Разумова Л.Л., Веретенникова А.А., Цакулин К.П.* Взаимосвязь микроструктуры и свойств геомсовместимых полиэфируретанмочевин. // Высокомол. соедин., А. 1991, т.33, 5, 1049
126. Dow представляет новые каландрируемые ТПУ //Полиуретановые технологии - 2007 - №6 - С.30
127. Термопластичные полиуретаны : каталог. – Черкассы : НИИТЭХИМ, 1983. – С.13.
128. Термопластичный полиуретан Витур : каталог продукции ООО НПФ «ВИТУР». – Владимир, 2002. – С.16.
129. Plastics and thermoplastic elastomers/materials. – Minnesota Rubber, 1999.

130. *Rahner S.* Progress in Materials Standardization. //Inj. Mold. Int., June/July 1998
131. <http://www.vitur33.ru/sale-raw-matherial/based-complex/>
132. *Андреанова Г.П., Полякова К.А., Матвеев Ю.С.* «Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи» 3-е изд. перераб. и доп. – Ч. 1. Физико-химические основы создания и производства полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. // Под ред. Г.П. Андреановой. М.: КолосС, 2008.- С.367
133. *Кафенгауз А.П., Немышевский В.М., Тараконов О.Г., Дубяга Е.Г. Матюшина Т.М.* Некоторые закономерности получения микропористых покрытий из растворов полиуретанмочевинного типа. //Коллоидный журнал, 1974, т.26, №4, С. 365 - 368
134. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. [Текст]: Л., Наука. 1975. С. 235.
135. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. [Текст]: М., Химия 1978. С.544.
136. *Лифшиц Е.М., Питаевский Е.П.* Теоретическая физика, т.10. Физическая кинетика. [Текст]: М., Наука, 1979, С.526.
137. *Папков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров.[Текст]: М., Химия, 1974, С. 276.
138. *Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К.* Теория формирования химических волокон. [Текст]: М., Химия, 1975 С.98 - 115.
139. *Начинкин О.И.* Полимерные микрофилтры. [Текст]: М., Химия, 1985, С. 216 .
140. *Нестеров А.Е., Липатов Ю.С.* Термодинамика растворов и смесей полимеров. [Текст]: Киев, Науков думка, 1984, С.300.
141. *Танзава Хироси* Структура и разделительная способность мембран // Кобунси робунсю. Т. 34. №7. 1985. С. 546-549.

142. *Бокова Е.С., Андрианова Г.П.* Направленное регулирование процесса структурообразования пористых лицевого покрытий из растворов ПЭУ в среде осадителя: Тез. докл. научн. конф. - Иваново. 2006. С.71
143. Успехи химии и физики полимеров. [Текст]: М., Химия. 1970. С.448.
144. *Матвеев Ю.С., Злобин В.В., Андрианова Г.П.* Свойства материалов на нетканой основе, пропитанной полиэфируретаном.// Кожевенно-обувная промышленность, 1979, №2, С. 44-45
145. *Колоша В.К., Лобко С.И., Ионова Т.С.* Математическая обработка результатов эксперимента. [Текст]: Минск. Высшая школа. 1982. С.106.
146. *Маркова Е.В., Путилина С.Н.* Планирование экспериментов при получении и переработке полимерных материалов. [Текст]: 1980. Т. XXV. №1. С. 72-81.
147. *Бокша М.Ю.* Растворитель как рецептурный фактор управления процессом переработки и совмещения полимеров [Текст]: дисс. канд. техн.наук: 05.17.06 / Бокша Марианна Юрьевна. – М., 2010.
148. *Кузина Л.В., Ретина НС., Танкова Н.А. и др.* Реологические свойства композиций на основе полиэфируретанов // Кожевенно-обувная промышленность. 1987. №10. С. 44 -46.
149. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст]: М., Мир, 1984, С.52-120

Приложения

«Согласовано»

Проректор по научной работе
МГУДТ

Ю.С. Шустов

«7» апреля 2012 г.



«Утверждаю»

Руководитель НТЦ Аэрозолей
ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова

Ю.Н. Филатов

«7» апреля 2012 г.



АКТ

О выпуске опытной партии нетканых основ для синтетических кож,
полученных методом электроформования

Настоящий акт состоит в том, что в период январь 2012 – март 2012 в лаборатории фильтрующих материалов НИФХИ им. Л.Я. Карпова, согласно рецептуре и технологическим режимам, разработанным в диссертационной работе Лаврентьева А.В. «Разработка условий получения синтетических кож с использованием метода электроформования» была выпущена опытная партия нетканых основ для синтетических кож.

В качестве прядильного раствора использован 15 % раствор ПА 6/66 в спирто (этанол) – водной смеси (70:30). Прядильный раствор готовили при температуре 90°C в герметичном обогреваемом смесителе, снабженном мешалкой. Полученный прядильный раствор после окончательной коррекции вязкости через фильтр для очистки от гелей и механических примесей, подавали в инжекторный коллектор прядильной камеры, откуда под высоким отрицательным напряжением он непрерывно инжестировался в межэлектродное пространство и оседал на осадительный электрод.

Процесс прядения проводили при следующих режимах: напряжение на электродах 30 кВ; расстояние между электродами 20–30 см; объемный расход прядильного раствора 30–35 мл/час.

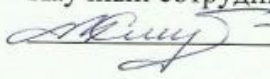
Характеристики полученного волокнистого материала на основе ПА 6/66 представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные структурные характеристики и свойства волокнистого
материала на основе ПА6/66

Свойства и показатели	Значения
Толщина, мм	0,26 - 0,5
Поверхностная плотность полотна, г/м ²	25,5-30
Объемная плотность, кг/м ³	100-110
Средний диаметр волокон, мкм	0,8- 1,3
Удельная поверхность по азоту, м ² /г	33,2±0,0511
Паропроницаемость, мг/(см ² ·час)	5,9±0,5
Гигроскопичность, %	11±0,5
Влагоотдача, %	9±0,5
Предел прочности при растяжении, МПа	0,48±0,5
Относительное удлинение при разрыве, %	84,3±2

От ФГУП НИФХИ им. Карпова
Научный сотрудник

 Смутьская М.А.

От МГУДТ

 аспирант Лаврентьев А.В.

 к.т.н., Коваленко Г.М.

«Согласовано»
Проректор по научной работе
МГУДТ
Ю.С. Шустов
2012 г.



«Утверждаю»
Генеральный директор
ООО «ИНТЦ ПОИСК»
А.И. Рыжкин
2012 г.



АКТ

Об апробации синтетической кожи

Настоящий акт составлен в том, что в апреле 2012 года на предприятии ООО "ИНТЦ ПОИСК" проводились испытания синтетической кожи на основе полиамидных нетканых материалов, полученных методом электроформования (диаметр волокон 1,5 мкм) и раствора ПЭУ марки Витур ТМ -0533-90 (производства НПО "Полимерсинтез", г. Владимир).

Нетканый волокнистый материал был получен в лаборатории «Электроформования волокнистых материалов» на предприятии ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова (ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова). В качестве прядильного раствора использовали 15% раствор ПА 6/66 в этанол(70)-водной(30) смеси.

Синтетическую кожу получали в лабораторных условиях ООО "ИНТЦ ПОИСК". Раствор для пропитки готовили в реакторе закрытого типа, снабжённом механической мешалкой. Процесс растворения осуществляли при интенсивном перемешивании в течение двух часов при температуре 90°C.

Процесс пропитки волокнистого полотна проводили в пропиточной ванне при $T=20\pm5^{\circ}\text{C}$. Пропитанный материал отжимали на валковом устройстве и погружали в осадительную ванну, заполненную 30% раствором ДМФА в воде. Процесс фазового разделения проводился при $T=20\pm5^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин. Для удаления остаточного ДМФА полуфабрикат промывался в проточной воде при комнатной температуре. Сушку материала проводили в термокамере при температуре $100 \pm 10^{\circ}\text{C}$.

Испытание разработанной синтетической кожи проводили в период с 05.04.2012 по 27.04.2012. В качестве объекта сравнения была использована синтетическая кожа марки Велюр (ТУ -17-21-395-81).

Свойства разработанного материала, представлены в табл. 1.

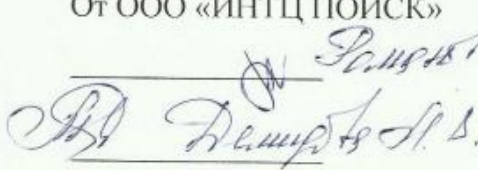
Таблица 1. Сравнительная характеристика показателей свойств синтетических кож

Наименование показателя	Разработанный материал	СК марки Велюр(ТУ -17-21-395-81)
Толщина, мм	1,3±0,1	3,9±0,1
Линейная усадка, %	1,7±1	10,3±1
Паропроницаемость, мг/(см ² ·час)	4,4±0,1	1,5±0,1
Гигроскопичность, %	10±0,1	0,1±0,1
Влагоотдача, %	9±0,1	100±0,1
Предел прочности при растяжении, МПа	6±0,5	7,2±0,5
Относительное удлинение при разрыве, %	210±1	75±1

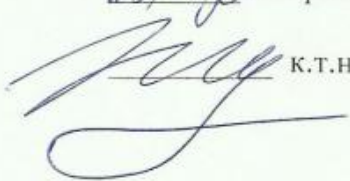
Опытные испытания позволили выявить ряд преимуществ разработанного материала: низкую усадку при сушке, высокие показатели гигроскопичности, влагоотдачи и паропроницаемости, а также сопоставимые с Велюром показатели физико-механических свойств.

Благодаря хорошим эксплуатационным свойствам разработанный материал может быть рекомендован к использованию в качестве синтетической кожи обувного назначения.

От ООО «ИНТЦ ПОИСК»


В.В. Демин

От МГУДТ

 аспирант Лаврентьев А.В.
 к.т.н. Коваленко Г.М.

