

Л. Л. Никитина, О. Е. Гаврилова

ОБЗОР РАЗВИТИЯ И СОСТОЯНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ИСКУССТВЕННЫХ КОЖ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ключевые слова: искусственная кожа, армирующая основа, покрытие, полимерные композиции, свойства, производство.

Искусственная кожа – современный комплексный полимерный материал, широко используемый в производстве изделий легкой промышленности. В настоящее время ассортимент искусственных кож достаточно разнообразен. Сырьем для их создания служат различные классы полимеров. В статье приведен краткий обзор развития производства искусственных кож, рассматриваются различные полимерные композиции для создания покрытия и перспективы развития улучшения их потребительских свойств.

Keywords: artificial leather, reinforcing the basis, covering, polymer composition, properties, production.

Artificial leather is a modern complex polymer material, widely used in the manufacture of light industry products. Nowadays the range of artificial leather is rather various. There are various classes of polymers used as raw materials for their creation. The short review of development of artificial leather production is provided in article, various polymeric compositions for creation of a covering and prospect of development of their consumer properties improvement are considered.

На сегодняшний день в производстве изделий легкой промышленности различного назначения находят широкое применение искусственные кожи. Современные технологии позволяют создавать искусственные кожи, обладающие рядом специальных качеств: морозо- и жароустойчивые, водостойкие, антистатические, огнеупорные, маслостойкие и др. кожи.

Производство искусственных кож насчитывает более 200 лет. Одним из первых можно считать производство ткани, пропитанной каучуком, индейцами Южной Америки. Промышленное производство искусственных кож начинается в XIX веке. Так в Англии было налажено производство пальто с влагозащитными свойствами из пропитанной раствором каучука ткани, в России (г.Петербург) была основана фабрика, производившая обувь с «мокростойким» верхом, в Америке (г.Бостон) было начато производство каучуковых крыш для хижин и фургонов, головных уборов, одежды. Однако при пониженных температурах атмосферного воздуха одежда становилась твердой, а при повышенных – расплзлась, обувь была бесформенной и непрочной. В производстве изделий из таких материалов существенные изменения произошли с открытием процесса вулканизации каучука. Образование серных поперечных связей между макромолекулами каучука на поверхности ткани после испарения растворителя позволило получить прочную эластичную пленку каучукового покрытия, что послужило толчком для производства стойких водонепроницаемых материалов. Необходимо отметить, что на начальной стадии развития производства искусственных кож кроме натурального каучука применялись и другие натуральные полимеры, такие как гуттаперча, целлюлоза, крахмал, белки.

Дальнейшее развитие производства искусственных кож было вызвано острой необходимостью замены натуральной кожи из-за ее дефицита в условиях массового производства

изделий легкой промышленности. Исследования в области физики и химии высокомолекулярных соединений и организация промышленного производства новых полимеров (поливинилхлорида, полиуретана, полиакрилата, синтетических латексов и т.д.), пластификаторов, стабилизаторов, пигментов и других специальных добавок стали следующим этапом развития производства искусственных кож. Исследования, проведенные в данный период времени, позволили добиться удовлетворительных эксплуатационных свойств искусственных кож.

Современную искусственную кожу для изделий легкой промышленности отличает внешний вид идентичный натуральной, хорошие функциональные характеристики и относительно невысокая стоимость в сравнении с натуральной кожей. Дальнейшие исследования в области производства искусственных кож связаны с улучшением их потребительских свойств и решением актуальных технологических задач.

Большинство искусственных кож с покрытием из высокомолекулярных соединений, как гидрофильных, так и гидрофобных, обладает очень низкой паропроницаемостью, вызванной малой скоростью диффузии паров воды, т.к. на поверхности образуется сплошная пленка этих веществ. Паронепроницаемость полимерных покрытий для одежных искусственных кож нежелательна. Данная проблема решается вспениванием полимеров. Были созданы искусственные кожи с микропористым покрытием на основе поливинилхлорида, полиуретанов, полиамидов, вспененных латексов, карбоксилсодержащего каучука, которые по своим характеристикам соответствуют перечисленным требованиям и по внешнему виду даже превосходят натуральную кожу. Такие кожи часто называют поромерными или поромериками, а в России они получили название синтетические кожи. Первыми такими материалами были кожи под торговыми марками Corfam и Clarino соответственно созданные в 1963 году фирмой «DuPont» (США) и в 1964 году

фирмой «Kuragay» (Япония). В настоящее время лидирующее место среди стран, выпускающих материалы с лицевым покрытием и с ворсовым покрытием в виде замши, занимает Япония (материалы с торговыми названиями Кларино F, Астрино, Амара, Айкас и др.).

Одной из актуальных задач в настоящее время является обеспечение сорбционных свойств искусственных кож. Как показали многочисленные исследования, их недостаточная сорбционная способность создает ощущение стопой влажности в обуви уже при содержании 3 – 6% влаги, когда в обуви из натуральной кожи при 30 – 40 %; в большинстве случаев они теряют сорбционные свойства уже через 20 – 30 мин, а паропроницаемость их ограничена конденсацией пара в больших пространствах пор (макрокапиллярах). Это вызывает ощущение влажности и холода вследствие увеличенной теплопроводности, вызванной заполнением значительного пространства пор сконденсировавшейся влагой. Таким образом, большая часть производимых в настоящее время искусственных кож, несмотря на то, что они поромерные материалы, обладает неудовлетворительной сорбцией [1].

Для решения актуальных задач улучшения свойств искусственных кож для изделий легкой промышленности необходимо помнить, что их свойства определяются структурой армирующей основы, видом и качеством сырья и материалов, выбором технологического регламента их производства. Технологические процессы изготовления искусственных кож достаточно разнообразны и включают в себя три основных этапа: подготовка волокнистой основы, нанесение полимерных покрытий, окончательная отделка, на каждом из которых задаются те или иные свойства материалов.

Такие свойства искусственных кож, как прочность, растяжимость, способность драпироваться во многом зависят от материала основы. Волокнистой основой служат ткани, трикотаж, бумага, а также различные нетканые материалы, применяемые в зависимости от назначения изделия. В последнее время в качестве текстильных материалов для основы искусственных кож для изделий легкой промышленности применяют полиамид, полиэфиры, полиакрилонитрил, ароматические полиамиды, стекло и др. Так, использование арамидных текстильных материалов позволяет повысить технические характеристики искусственной кожи, снизить ее слоистость и массу, текстильные материалы из полиэфирных и акриловых волокон перспективны для основы искусственных кож благодаря стойкости к атмосферным воздействиям. Волокнистые основы часто пропитывают полимерными композициями, что придает им большую прочность и плотность.

Ярким примером заменителя натуральной кожи является современный искусственный материал на основе микроволокон (Micro fiber).

Микрофибра состоит из тончайших волокон полиэстера или полиамида, что придает основе мягкость, легкость и функциональность, а готовому материалу высокую прочность, устойчивость к химическому и световому воздействиям. Этот материал хорошо очищается в процессе стирки. Он достаточно прочный, равномерно распределяет статическое электричество. Внешний вид такой кожи не отличается от натуральной (ни с лицевой, ни с обратной стороны). Искусственная кожа на основе микроволокон по многим качественным показателям превосходит натуральную: стойкость к водопоглощению; воздухо- и паропроницаемость, что позволяет обеспечить оптимальные параметры микроклимата пододежного, внутриобувного пространства при повышенных и пониженных температурах атмосферного воздуха; стойкость к истиранию и растяжению; стойкость цвета. Материал характеризуется отсутствием запаха, вредных испарений, не окрашивает предметы при соприкосновении, имеет малый вес [2].

В настоящее время покрытие формируется посредством пропитки волокнистой основы (сквозное покрытие) или нанесением полимера на поверхность основы (поверхностное покрытие), используется и сочетание этих методов. Одно из важных показателей качества искусственных кож – прочность сцепления лицевого слоя с основой. В случае малого значения этого показателя может происходить отслаивание лицевого слоя, что значительно ухудшает внешний вид изделия.

Для придания пористости полимерному покрытию искусственной кожи применяются различные методы образования пор: механическое и химическое вспенивания, вымывание водорастворимых солей, фазовое разделение растворов полимеров, спекание порошкообразных полимеров, перфорирование и др. Специальные добавки: пластификаторы для повышения морозостойкости; пигменты и красители; стабилизаторы (антистарители, стопперы, ингибиторы) для сохранения качеств материала используются для придания искусственным козам требуемых свойств. Окончательная отделка может включать шлифовку, мятые, тиснение, покрытие лаковым или матирующим слоем, нанесение печатного рисунка и т.д.

Основным компонентом искусственной кожи является пленкообразующая полимерная композиция. В современном производстве в качестве пленкообразователей применяются в основном синтетические высокомолекулярные соединения: поливинилхлорид, полиуретаны, синтетические латексы, резиновые смеси на основе различных каучуков и др.

Определяющими факторами для выбора той или иной полимерной композиции являются особенность ее технологической обработки, стоимость, а также назначение готового изделия. Так, например, искусственная кожа, предназначенная для одежды, должна быть мягкой, легкой, устойчивой к чистке, обладать необходимыми технологическими свойствами:

раскраиваться с использованием современных средств и оборудования, скрепляться ниточным, сварным способом скрепления деталей изделий из нее. Для обеспечения длительного срока службы искусственные кожи должны быть устойчивыми к старению и на протяжении всего срока службы сохранять свои свойства.

Особенно широкое распространение для изготовления верхней одежды получили искусственные кожи с пористым поливинилхлоридным (ПВХ) покрытием, представляющие собой трикотажную, тканевую или нетканую основу с нанесенным на нее слоем пористого поливинилхлорида толщиной 0,5–0,7 мм или непористого – толщиной 0,10–0,15 мм. Для получения хороших эксплуатационных свойств искусственных кож с непористым поливинилхлоридным покрытием важное значение в технологическом процессе имеют отделочные операции, т.к. данное покрытие обладает повышенной липкостью и неприятным блеском, что связано с выпотеванием на поверхность пленки тончайшего слоя пластификатора. Для устранения данного недостатка используют покрытие тонким слоем отделочного лака на основе смесей поливинилхлоридной и акриловых смол, растворенных в органических растворителях, что делает полимерное покрытие нелипким, а на ощупь – подобным натуральной коже. Существенные преимущества ПВХ покрытий – сравнительно дешевый способ их получения, незначительная горючесть, возможность нанесения покрытий различными способами (сухим и мокрым) и изменения их свойств путем добавления в определенных соотношениях различных компонентов пленкообразующей композиции (пластификаторов, наполнителей, порообразователей и т.д.).

На сегодняшний день наиболее актуальным пленкообразователем является полиуретан. Использование диизоцианатов различной химической природы: алифатические, ароматические, циклические, для синтеза полиуретанов позволяет получать материалы различного строения. Применение различных полифункциональных соединений (от низкомолекулярных гликолей до олигомеров и сополимеров с гидроксильными концевыми группами) в качестве второго компонента приводит к значительному разнообразию химической структуры, которого не наблюдается ни в одном из других классов полимеров. Широко варьировать свойства полиуретановых покрытий позволяет введение в состав цепи различных функциональных группировок и структурных единиц.

В производстве искусственных кож для изделий легкой промышленности широко используются такие типы полиуретанов, как однокомпонентные и двухкомпонентные. Однокомпонентные полиуретаны изначально пленкообразующие производятся в виде растворов или гранул и, соответственно, могут перерабатываться как из растворов, так и в виде

термопластов. Для образования пленки двухкомпонентных полиуретанов возможно только после смешивания олигомерных жидких продуктов с диизоцианатом в качестве удлинителя цепей, катализатора и сшивателя.

Преимуществами однокомпонентных полиуретанов являются неограниченное время хранения раствора, переработка без использования растворителя, возможность смешивания с другими полимерами, однако, данные полиуретаны растворимы только в высокополярных и токсичных растворителях, взрывоопасны и необходим контроль ПДК. Искусственные кожи с данным покрытием могут подвергаться тиснению и применяются для производства одежды, обуви, галантереи и обивки.

Отличительными особенностями двухкомпонентных полиуретанов являются хорошее сцепление с основой, возможность получения вспененного материала, однако смеси раствора имеют ограниченное время хранения. Тиснение кожи с данным покрытием возможно только в определенный промежуток времени.

Эластичные пенополиэфируретаны, применяемые для покрытия искусственной кожи, имеют высокую степень пористости и малый удельный вес. Искусственные кожи с данным покрытием обладают необходимыми водоотталкивающими и теплозащитными свойствами, они легко скрепляются с помощью ниточных и клеевых методов соединения, формуется в процессе термической обработки, не разрушаются в процессе стирки, не поражаются микроорганизмами. Они позволяют придать изделию формуустойчивость, несминаемость.

В качестве покрытий применяют также уретановые термоэластопласты. Искусственные кожи с данным покрытием отличаются повышенной износостойкостью: на ней даже через 70 тыс. циклов испытаний следы изнашивания не наблюдаются.

Для повышения влаго- и газопроницаемости данных кож разработаны технологии получения микропористых покрытий методом коагуляции раствора. Искусственные кожи с микропористыми полиуретановыми покрытиями используют для изготовления перчаток, верха обуви, одежды с повышенной эластичностью и механической прочностью.

Улучшению эксплуатационных характеристик текстильных материалов: прочности, эластичности, износостойкости, водо- и газонепроницаемости, стойкости к действию агрессивных сред способствует использование композиций на основе синтетических латексов для их обработки. Малая энергоемкость технологических процессов, использование таких приемов, как осаждение частиц на волокне, механическое вспенивание (для получения пористых пленок на ткани и трикотаже), которые нельзя применять при использовании полимеров в блоке или в виде растворов являются основными преимуществами применения латексов в качестве пленкообразователей. Бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный, хлоропеновый,

поливинилхлоридный, полиакрилатный и др. синтетические латексы образуются в результате эмульсионной полимеризации. Искусственные латексы изготавливают диспергированием в воде «готовых» полимеров (бутилкаучука, синтетического изопренового каучука). Искусственные кожи с пористым латексным покрытием имеют внешний вид подобный натуральной коже, малую жесткость, и в основном, предназначены для изготовления верхней одежды, головных уборов и других изделий.

Разнообразием искусственных кож можно считать ткани, пропитанные или покрытые с одной или с двух сторон резиной, которые называют прорезиненными тканями или резино-тканевыми материалами. Прорезиненные материалы в зависимости от их назначения, состава резиновых смесей и тканевой основы обладают разными и достаточно высокими механическими свойствами: прочностью при растяжении, эластичностью, сопротивлением расслаиванию, раздиру, истиранию, а также стойкостью к воздействию атмосферных факторов, различных химических продуктов, микроорганизмов; тепло-, морозо- и огнестойкостью; непроницаемостью или избирательной проницаемостью по отношению к различным жидкостям и газам. Они находят широкое применение для изготовления промышленной одежды благодаря высоким изолирующим свойствам. В настоящее время выпускается большой ассортимент прорезиненных тканей с использованием хлопчатобумажных, вискозных, полиамидных, стеклянных, полиэфирных, арамидных и других волокон и покрытием из бутадиен-стирольных, этилен-пропиленовых, хлоропреновых, карбоксилатных каучуков, бутилкаучуков, термоэластопластов и др. [3].

Как показывает обзор, в настоящее время технологии производства искусственных кож постоянно совершенствуются, предлагаются все новые и новые материалы. Так, например, искусственные кожи с полиуретановым покрытием в полтора-два раза легче своего поливинилхлоридного аналога и вместе с тем обладают лучшими органолептическими свойствами

и имеют оптимальные показатели физико-механических свойств, а возможность образования в материале сквозных пор позволяет обеспечить новые гигиенические показатели, такие как воздухопроницаемость, паропроницаемость, гигроскопичность. Искусственные кожи с поливинилхлоридным покрытием получают дальнейшее свое развитие благодаря возможности сополимеризации. Сополимеры винилхлорида (винилиденхлорид, винилацетат, акрилонитрил), в сравнении с гомополимерами, отличает более широкий интервал физических и механических свойств, лучшая растворимость в органических растворителях.

Таким образом, по-прежнему, актуальной задачей в производстве искусственных кож является создание материалов, наиболее полно имитирующих натуральные не только по внешнему виду и по свойствам, но и превосходящих их по некоторым показателям свойств. Возможность для изменения свойств искусственной кожи практически не ограничена. Это связано с использованием современных полимерных материалов, как для основы, так и для покрытия искусственных кож, что позволяет задавать необходимые свойства материалам в широком диапазоне.

Литература

1. *Никитина Л.Л.* Современные полимерные материалы и эргономические свойства обуви / Л.Л.Никитина, О.Е.Гаврилова // Вестник технологического университета. – 2012. - №14 – С.139-142.
2. *Гаврилова О.Е.* Особенности проектирования и изготовления изделий легкой промышленности из современных комплексных полимерных материалов / О.Е.Гаврилова, Л.Л.Никитина // Вестник технологического университета. – 2013. - №18 – С.136-140.
3. *Гаврилова О.Е.* Применение полимерных материалов для оптимизации современных технологических процессов изготовления изделий легкой промышленности / О.Е.Гаврилова, Л.Л.Никитина, Г.И.Гарипова // Вестник технологического университета. – 2013. - №19 – С.149-151.