

ARTIFICIAL LEATHERS – WHAT THEY ARE

Artificial leathers – types,
structure, properties and
applications

G. P. ANDRIANOVA

The world of modern composed polymer-based materials – artificial leathers of various types and applications is introduced. Main attention is given to the scientific grounds for their manufacture based on the accomplishments of science and technology of high-molecular compound processing.

Статья вводит читателя в мир современных композиционных полимерных материалов – искусственных кож различного типа и назначения. Основное внимание уделено научным подходам к их созданию, основанным на достижениях науки и технологии переработки высокомолекулярных соединений.

ИСКУССТВЕННЫЕ КОЖИ – ЧТО ЭТО ТАКОЕ

**Искусственные кожи – типы,
строение, свойства и применение**

Г. П. АНДРИАНОВА

Московская государственная академия
легкой промышленности

ВВЕДЕНИЕ

Современного человека окружает огромное количество разнообразных товаров, изделий, материалов, полученных с использованием высокомолекулярных соединений (полимеров) – веществ с высокой молекулярной массой от нескольких десятков тысяч до нескольких миллионов, обладающих уникальным комплексом свойств. Соединения этого класса, а именно природные белки, составляют основу всего живого на Земле и вместе с другим природным полимером – целлюлозой издревле определяли жизнедеятельность и жизнеобеспечение человека.

Так, на заре человечества шкуры животных, а позднее и выделанная из них натуральная кожа использовались человеком для получения предметов домашнего обихода. Прогресс человечества, сопровождаемый не только возрастанием потребностей каждого человека, но и возникновением сложных экологических проблем, неизбежно привел к нехватке природного сырья, что прежде всего создало проблемы в производстве обуви и одежды. Ответом цивилизованного человека стала разработка и организация промышленного производства искусственных кож – вначале только для использования в качестве заменителей натуральных кож, а затем и для решения большого числа других задач, причем в каждом конкретном случае были получены материалы с требуемым комплексом свойств. И для создания таких материалов опять-таки были выбраны высокомолекулярные соединения, которые и определили все многообразие современных искусственных кож как сложных многокомпонентных полимерных композиционных материалов. Попытаемся дать определение таким материалам.

Искусственные кожи (ИК) – это широкий круг композиционных полимерных материалов, применяемых для изготовления обуви, одежды, головных уборов, галантерейных изделий, а также многочисленных материалов и изделий технического назначения и призванных как восполнить дефицит натурального сырья, и прежде всего натуральной кожи, так и предоставить относительно дешевые материалы для различных применений, зачастую с уникальными и специфическими свойствами. Следует сразу

же отметить, что такая сложившаяся в странах Восточной Европы и СССР трактовка ИК не является общепринятой, что по необходимости будет особо отмечено в последующих разделах.

Отрасль науки и промышленности, занимающаяся созданием и выпуском ИК, связана с наукой и технологией получения и переработки полимеров и опирается на достижения в этой области. Поэтому она обладает практически неограниченной и постоянно расширяющейся сырьевой базой, что, в свою очередь, определяет неограниченные возможности ее развития.

В то же время сама эта отрасль и производимые ею ИК являются сырьевой базой и определяют прогресс в производстве обуви, одежды, галантереи, развитие полиграфической, электротехнической промышленности, транспортного машиностроения, многих других отраслей промышленности, а также сельского хозяйства.

НЕМНОГО ИСТОРИИ

Первым прообразом материалов из ИК, по всей вероятности, была “обувь”, которую формировали прямо на своих ногах аборигены Южной Америки, макая их в сок бразильской гевеи, представляющий собой латекс (водную дисперсию) натурального каучука. И как бы продолжая эту традицию, первыми искусственными материалами, заменяющими натуральную кожу, были резины, получаемые вначале на основе натурального, а затем и синтетических каучуков.

В России первая резиновая фабрика была открыта в Петербурге в 1832 году, то есть еще до создания принципов вулканизации¹ каучуков. Первыми изделиями из кожеподобных искусственных материалов можно считать резиновую обувь с верхом из ткани, пропитанной раствором каучука. К концу XIX века в России существовало уже несколько фабрик по производству различных искусственных материалов, и тогда же появились первые привилегии (патенты), относящиеся к созданию ИК.

Широкое развитие производства ИК начинается с 30-х годов XX столетия. Постепенно в их производство кроме каучуков вовлекаются все новые и новые полимеры, такие, как поливинилхлорид (ПВХ), полиолефины, полиамиды (ПА) и др. В настоящее время одними из наиболее перспективных полимеров являются полиуретаны (ПУ). Разрабатываются и совершенствуются процессы получения ИК, создаются машины и механизмы для их изготовления, проводятся работы по автоматизации и

¹ Вулканизация — технологический процесс резинового производства, заключающийся в сшивании линейных макромолекул каучука поперечными связями в пространственную трехмерную структуру — резину. Открыта в 1839 году Ч. Гудбиром (США) и в 1843 году Т. Генкоком (Англия).

роботизации производственных процессов, создаются все новые и новые искусственные материалы для самых различных областей использования.

Выпускаемые в настоящее время в различных странах ИК обладают огромным разнообразием, отличаются друг от друга по внешнему виду, строению и структуре, применяемому сырью, способам получения и другим признакам. Автор настоящей статьи взял бы на себя непосильную задачу, попытавшись описать все виды такого рода материалов. Его задача состоит в том, чтобы дать читателю самые общие сведения об ИК и оценить их место среди других полимерных материалов, обратив особое внимание на общие принципы и научные основы их создания и возможности использования.

КАКИЕ ОНИ БЫВАЮТ СЕЙЧАС?

В действующую в настоящее время в России классификацию ИК положены их эксплуатационные потребительские свойства. Из нескольких существующих классификаций выберем основные — по технологическому признаку (или характеру производства) и назначению.

По характеру производства различают мягкие искусственные и синтетические кожи, синтетические материалы для низа обуви, искусственные жесткие кожи типа картона. По назначению выделяют галантерейные, обувные, одежные, обивочные, декоративно-хозяйственные, технические, переплетные материалы и клеенку. Кроме того, материалы можно классифицировать и по виду применяемого для их изготовления полимера и тогда различают материалы на основе ПУ, ПВХ, ПА, нитроцеллюлозы (НЦ), термоэластопластов (ТЭП), каучуков или их смесей.

По строению и структуре ИК могут быть пористыми, монолитными и пористо-монолитными, одно- и многослойными, безосновными и на волокнистой основе, армированными и т.п. По условиям эксплуатации ИК можно разделить на обычные, морозо-, тропико-, огне-, кислото-, щелоче-, водо-, жиро-, масло-, озono-, бензо-, термо- и раздиростойкие, виброгасящие, шумозащитные, электропроводящие, антистатические и т.д. По цвету различают черные и цветные материалы.

Уже одно перечисление возможных вариантов такого рода материалов позволяет читателю составить представление о практически неограниченных возможностях при их создании и использовании. Продолжим наше путешествие в мир этих удивительных композиционных материалов [1], вобравших в себя практически все современные достижения и подходы к переработке полимеров и созданию структуры и комплекса свойств получаемых на их основе материалов.

ИСКУССТВЕННЫЕ МЯГКИЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ КОЖИ

Мягкие искусственные кожи – это композиционные полимерные материалы, получаемые обработкой волокнистых основ различными полимерными композициями: расплавами, растворами, дисперсиями, пластизолями (полимерные пасты, представляющие собой дисперсии полимеров в пластификаторах) и т.п. Выпускают такие материалы самого различного назначения в виде рулонов и листов. В зависимости от назначения создают ИК различного строения (одно- и многослойные) и структуры (пористые, монолитные, пористо-монолитные). Три из возможных вариантов мягких ИК представлены на рис. 1.

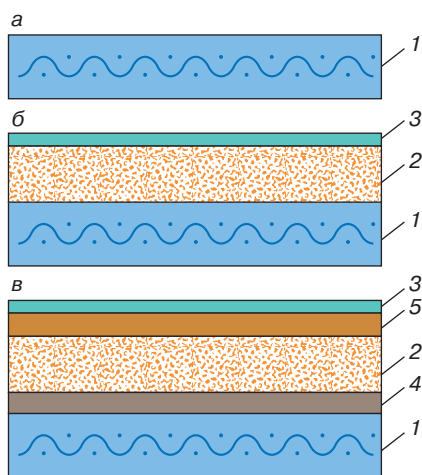


Рис. 1. Схема строения однослойной (а) и многослойных мягких искусственных кож пористой (б) и монолитно-пористой (в) структуры: 1 – пропитанная волокнистая основа; 2 – пористый лицевой полимерный слой; 3 – отделочный слой; 4 – адгезионный (промазочный) слой; 5 – монолитный полимерный слой

Технологии изготовления мягких ИК крайне многообразны. Ниже приведена принципиальная схема их получения.



Подготовка волокнистой основы

Волокнистая основа – важный элемент конструкции, в значительной степени определяющий свойства мягких ИК. В этом качестве используют разнообразные ткани, трикотаж, бумагу и различные нетканые материалы, полученные из разных по химической природе как натуральных, так и искусственных и синтетических волокон [2].

Ткани представляют собой текстильные полотна, важнейшей характеристикой которых является характер переплетения нитей, то есть определенный порядок чередования перекрестий продольных (основных) нитей с поперечными (уточными). В производстве ИК используют ткани полотняного (или гарнитурного), саржевого (или киперного) и атласного (или сатинового) (рис. 2), а также других более сложных переплетений. Ткани довольно дороги, могут иметь различные пороки, а также различную способность к растяжению по основе и утку (анизотропия свойств). Все это отрицательно сказывается

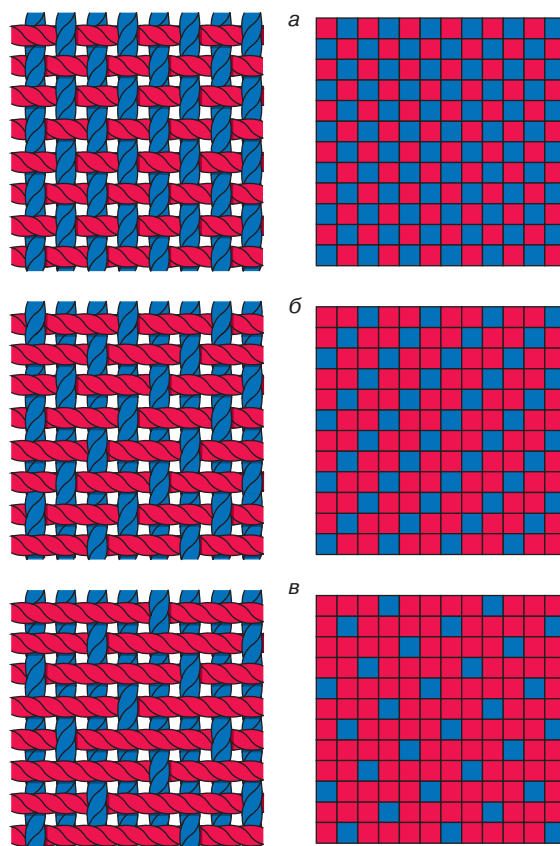


Рис. 2. Схема основных видов переплетений в тканях: а – полотняное, б – саржевое, в – атласное. В правой части рисунка каждый синий квадрат означает, что основная нить расположена над уточной, красный – под уточной

на формовочных свойствах получаемых с их использованием ИК.

Трикотаж — это вязаное полотно, которое создается одной системой нитей путем образования петель на трикотажной или вязальной машинах (рис. 3). Трикотаж отличается большей, чем ткани, растяжимостью и эластичностью. Этот мягкий материал легко формуется и обладает высокой поглощающей способностью и теплозащитными свойствами. Трикотаж является перспективным материалом для изготовления одежных, перчаточных и других видов мягких и легко драпирующихся ИК.

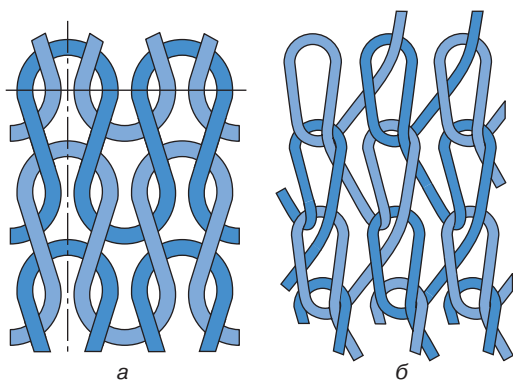


Рис. 3. Схема переплетения нитей в поперечно (а) и в основовязаном (б) трикотаже

Нетканые материалы представляют собой текстильные полотна (волокнистые холсты), полученные без операции ткачества. В таких материалах волокна или нити соединены друг с другом путем различных механических или физико-химических операций. Для изготовления нетканых материалов используют различные хлопковые, вискозные, полиамидные, полиэфирные, полипропиленовые и иные волокна, а также низкосортные волокна различного происхождения и отходы.

Из большого числа различных способов формирования нетканых материалов в производстве ИК чаще других используют аэродинамический (с помощью потока воздуха) способ укладки волокнистого холста с последующим его упрочнением методом иглопрокалывания (по схеме, показанной на рис. 4) с помощью игольницы с большим числом игл с зубринами.

Для еще большего уплотнения и упрочнения волокнистых основ в производстве ИК их пропитывают различными полимерными композициями (растворами, дисперсиями полимеров и т.п.). В настоящее время именно нетканые основы преобладают в производстве ИК различного назначения, а усилия исследователей направлены на повышение их качества.

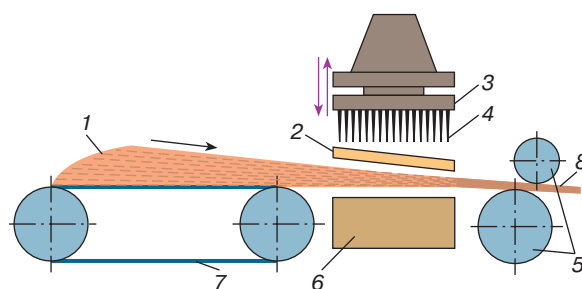


Рис. 4. Принципиальная схема иглопрокалывания: 1 – волокнистый холст; 2 – сбрасывающая плита; 3 – игольница; 4 – иглы; 5 – валики, движение которых связано с движением питающей решетки; 6 – нижняя неподвижная плита; 7 – питающая решетка; 8 – готовая волокнистая основа

Бумага благодаря гладкой и ровной поверхности позволяет наносить полимерные покрытия малой толщины. Область использования ИК на бумажной основе сужают низкая прочность и малая растяжимость бумаги, а также ее высокая намокаемость. Материалы такого рода используют, в частности, для изготовления книжных переплетов.

Нанесение полимерных покрытий

Общие принципы нанесения полимерных покрытий из различных композиций заключаются в их равномерном распределении и фиксации на поверхности несущего материала, в рассматриваемом случае на поверхности волокнистой основы.

При получении мягких ИК покрытия наносят из расплавов, растворов и дисперсий полимеров — как латексов, так и пластизолов. При этом используют различные технологические методы и разнообразное оборудование. Проникновение полимера в покрытие может быть как сквозным, так и поверхностным. Часто используют сочетание сквозного пропитывания волокнистой основы с последующим нанесением лицевого полимерного покрытия.

Для получения пористой структуры полимерного покрытия используют различные способы порообразования, такие, как механическое вспенивание, химическое вспенивание путем разложения порообразователя, вымывание водорастворимых солей, фазовое разделение растворов полимеров, спекание порошкообразных полимеров, перфорирование и др. В зависимости от выбранного способа порообразования может быть получена различная структура пор: замкнутая (ячеистая с закрытой системой пор), губчатая (с открытыми сообщающимися порами) и сочетающая в себе закрытые и открытые поры различных форм, размеров и т.п. Поверхностная плотность (масса одного квадратного метра материала) мягких ИК в зависимости от их типа и назначения может меняться в широких пределах — от нескольких десятков граммов до килограмма.

Для получения покрытий мягких ИК используют полимерные композиции на основе различных полимеров, таких, как эластомеры (каучуки), поливинилхлорид, полиамиды, нитроцеллюлоза, полиуретаны, и соответственно в их названии фигурируют приставки эласто-, винил-, амидо-, нитро-, уретан-искожа.

Важное место среди мягких ИК занимает большая группа материалов на основе полиуретанов, создание, производство и использование которых постоянно развиваются и совершенствуются. В Японии и странах Юго-Восточной Азии только к такого рода материалам относят сам термин “искусственная кожа”. А среди таких ИК, в свою очередь, особое место занимают микропористые искусственные материалы, напоминающие по своему виду натуральную кожу, в наибольшей степени приближающиеся к ней по комплексу показателей гигиенических свойств и обеспечивающие наибольший комфорт при их использовании в качестве материалов для производства одежды и обуви. Такие кожи часто называют поромерными или поромериками, а в России – синтетическими кожами. Впервые такие материалы были созданы в 1963 году фирмой “DuPont” (США) и в 1964 году фирмой “Kuraray” (Япония) под торговыми марками Corfam и Clarino соответственно. В настоящее время такие материалы с лицевым покрытием и в виде замши выпускают в различных странах, лидирующее место среди которых занимает Япония (материалы с торговыми названиями Кларино F, Астрино, Амара, Айкас и др.). Такие материалы получают формируя лицевое микропористое покрытие из растворов полиэфируретанов на пропитанной этими же растворами волокнистой нетканой основе.

Все мягкие искусственные и синтетические кожи с лицевым покрытием подвергают окончательной отделке путем нанесения лакового или матирующего полимерного слоя, тиснения, нанесения печатного рисунка и т.п.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НИЗА ОБУВИ

В настоящее время более 80% обуви (повседневной, домашней, модельной, спортивной) выпускают с низом (подшвы, подметки, каблуки, набойки, платформы) из различных полимеров.

Синтетические материалы для низа обуви группируют следующим образом:

- материалы из реакционноспособных композиций. Это материалы, полученные по технологии резинового производства путем вулканизации смесей на основе каучуков (обувные, монолитные и пористые резины) и путем вспенивания и отверждения композиций на основе олигомеров (формованные пенополиуретаны – ППУ);

- материалы на основе термопластичных композиций (формование подошвы из термо- и термоэластопластов).

Ассортимент материалов для низа обуви чрезвычайно велик. Они различаются по структуре, свойствам, цвету, условиям получения, эксплуатации, назначению, выпускной форме, методу прикрепления к верху обуви, способу получения и т.п.

Обувные резины

Обувные резины пористые и непористые получают путем прессовой вулканизации при постоянном или переменном давлении. В состав многокомпонентной композиции для их получения входят каучук или смесь каучуков, определяющие основные физико-механические и эксплуатационные свойства резин, а также вулканизирующие агенты, пигменты, наполнители, порообразователи, мягчители, стабилизаторы и др.

При получении пористых резин в состав композиции обязательно входит порообразователь. В этом случае при вулканизации проходят одновременно процессы сшивания макромолекул и газонаполнения полимерной фазы. Структура и комплекс свойств пористых материалов будут зависеть от большого числа факторов, главные из которых:

- природа и дозировка порообразователя. От них зависят растворимость газа в полимере, объем и дисперсность газовой фазы, ориентация и структурирование полимера при разложении порообразователя;

- вязкоупругие свойства и газопроницаемость полимерной фазы;

- соотношение скоростей процессов порообразования и структурирования полимера при фиксации формы изделия. Основная задача при этом – обеспечить быстрое и эффективное сшивание полимера, образующего стенки микропор, до их слипания и утечки газа из системы;

- соотношение внутреннего давления в порах и внешнего давления. Это предопределяет изменение объема пор (пузырьков газа в полимере) на всех этапах производства, хранения и эксплуатации пористых резин, и прежде всего их усадку, то есть изменение размеров.

Свойства пористых резин (их легкость, высокая упругость, прочность, износостойкость, теплозащитные характеристики и т.п.) определяются их структурой – наличием микропор с избыточным давлением газа, ориентацией макромолекул полимера в стенках пор, а также свойствами собственно резины.

Обувные резины изготавливают из композиций на основе натурального и синтетических каучуков. В качестве последних чаще всего используют сополимерные бутадиенстирольные каучуки, изопреновые, бутадиеновые и их смеси.

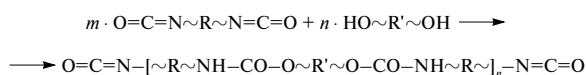
Формованные пенополиуретаны

Формованные материалы для низа обуви на основе полиуретанов производят методом химического формования (свободного литья) композиции на основе олигомеров. При этом одновременно протекают процессы синтеза полимера, вспенивания и отверждения полимерной композиции, формования и фиксации формы деталей низа или обуви в целом.

Такого рода технологический процесс является наиболее прогрессивным с технической, энергетической и экономической точек зрения и позволяет до минимума сократить число операций. Существуют два конкурирующих направления:

- изготовление подошвы с последующим приклеиванием ее к верху обуви;
- формование таких подошв непосредственно на заготовке верха обуви, закрепленной в форме.

Исходными компонентами при этом являются низковязкие олигомерные соединения, процесс получения ППУ включает две стадии, и его химизм сводится к следующему. На первой стадии развивается реакция между исходными диизоцианатами и ди- или полиольными соединениями, в качестве которых выступают простые или сложные олигоэфиры, содержащие на концах ОН-группы. В результате образуется так называемый форполимер (преполимер) в виде макродиизоцианата (или удлиненного диизоцианата) по схеме



На второй стадии происходит взаимодействие этого макродиизоцианата со сшивающими (структурирующими) агентами и удлинителями цепи, в качестве которых выступают вода, диолы, диамины и т.п. При этом получают либо линейный ПУ, либо сетчатый вулканизат с пространственной структурой.

В последние годы все большее распространение получают синтетические материалы для низа обуви на основе термопластов (поливинилхлорида, полиамидов, полипропилена и др.) и термоэластопластов различного состава, получаемых путем формования изделий методом литья на термопласт-агрегатах.

ЖЕСТКИЕ ИСКУССТВЕННЫЕ КОЖИ ТИПА КАРТОНА

Этот вид ИК представляет собой листовой материал с поверхностной плотностью более 200 г/м². Он состоит из относительно коротких волокон различной природы, связанных между собой силами межмолекулярного взаимодействия (адсорбционными силами) и полимерным связующим.

Различают ИК типа картона для обуви, точнее, для внутренних деталей обуви (стельки, задники, подноски, простилки), для галантерейных изделий, чемоданов и т.п. Обычно такую кожу называют просто картоном.

Сырьем для обувных картонов является так называемое кожевенное волокно, получаемое размолом отходов натуральных кож, целлюлозные и хлопчатобумажные волокна, образованные при размоле утиля, макулатуры и отходов швейного производства.

По способу производства различают:

- картоны мокрого способа производства, формируемые путем одно- или многослойного отлива по технологии бумажного производства;

- картоны сухого способа производства, получаемые по технологии формования нетканых полимерных материалов, рассмотренных выше.

Все картоны мокрого способа производства с использованием полимерного связующего получают проклеиванием. Процесс состоит в том, что водная дисперсия полимера смешивается с водной дисперсией хорошо размолотых волокон и после удаления влаги путем отлива на специальных, например длинносеточных, машинах и последующей сушки. В результате получается единый однородный холст, в котором полимерное связующее играет роль клея, скрепляющего полимерные волокна в местах их контакта.

Это сложный многоступенчатый процесс, весьма трудоемкий и связанный с использованием больших количеств воды (на получение 1 т картона требуется от 300 до 800 м³ воды). Целью его является получение высококачественного картона в виде листов толщиной 1,3–1,7 мм, прочного, жесткого, эластичного, устойчивого к истиранию с определенной намокаемостью.

Чаше других для проклеивания используют водные дисперсии каучуков — латексы, такие, как натуральный, сополимерный бутадиена с винилиденлоридом, бутадиенстирольный и др.

Наибольшее влияние на свойства картонов оказывает характер распределения в них полимерного связующего. Из трех возможных видов такого распределения, представленных на рис. 5, предпочтительной является точечная структура (рис. 5, в). В этой структуре большая часть связующего расположена в основном в местах переплетения волокон в виде точечных зон связывания. Тогда степень использования связующего близка к оптимальной, волокна сохраняют свою подвижность, а материал в целом — пористость и поглощающую способность.

При получении картонов сухого способа производства используют сухой размол кожевенных волокон в воздушной среде с последующим их разрыхлением и затем формируют волокнистый холст на иглопробивных машинах, как и в случае получения нетканых материалов. При этом можно использовать смесь различных волокон, например: кожевенных, вискозных и термоусадочных полиэтиленовых или поливинилхлоридных. Картоны сухого способа производства обладают большой пористостью и лучшими гигиеническими характеристиками.

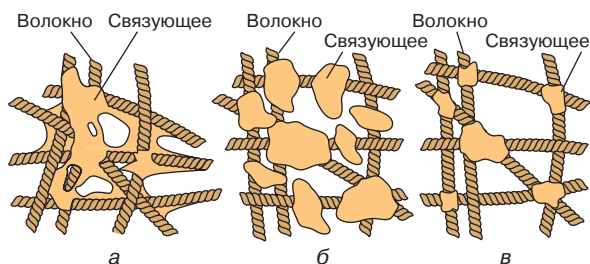


Рис. 5. Схема распределения полимерного связующего в проклеенном волокнистом материале сегментной (а), агломератной (б) и точечной (в) структур

В последнее время для изготовления внутренних деталей обуви были разработаны и созданы термопластичные материалы, получаемые по традиционной технологии производства листов и пленок на обычном валковом оборудовании. Такие материалы получают на базе одного или смеси нескольких полимеров, в которой каждый полимер выполняет свою функцию в формировании свойств изделия. Эти материалы обладают эластичностью, прочностью, формоустойчивостью, высокой адгезией к кожаным и текстильным материалам (что исключает операции нанесения клея при формировании обуви), низкими температурами размягчения и не требуют предварительного формования изделия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из изложенного, искусственные кожи представляют собой сложные многокомпонентные композиционные материалы многообразного назначения и состава. Поэтому неудивительно, что создание научных основ их получения и формования изделий из них основывается на фундаментальных достижениях физики, химии и физической химии полимеров. Сегодня эта область полимерной

науки и технологии продолжает активно развиваться. Полученные в настоящее время результаты позволили фактически решить глобальную задачу замены натуральных кож их искусственными аналогами, которые отнюдь не уступают первым, а при решении отдельных задач и превосходят их. Все это ведет к решению насущной экологической задачи – сохранению живой природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы (ПМК) // Соросовский Образовательный Журнал. 1995. № 1. С. 57–65.
2. Гальбрайт Л.С. Химические волокна // Там же. 1996. № 3. С. 42–48.
3. Андрианова Г.П., Полякова К.А., Фильчиков А.С., Матвеев Ю.С. Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственных кож. 2-е изд. М.: Легпромбыгиздат, 1990. Т. 1. 304 с.; Т. 2. 384 с.
4. Справочник по искусственным кожа и пленочным материалам. М.: Лег. и пищ. пром-сть, 1982. 342 с.

* * *

Гелина Павловна Андрианова, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой технологии полимерных пленочных материалов и искусственной кожи Московской государственной академии легкой промышленности, заслуженный деятель науки и техники РФ, действительный член Международной академии наук высшей школы, член Нью-Йоркской академии наук. Область научных интересов – физикохимия и механика высокомолекулярных соединений, научные основы создания пористых композиционных полимерных материалов. Автор одной монографии, двух учебников для вузов, 320 научных публикаций и 45 патентов и авторских свидетельств.