

Техническая информация

УДК 685.34.03

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИСКУССТВЕННЫХ КОЖ ДЛЯ ВЕРХА ОБУВИ

А.Н. БУРКИН¹, В.Д. БОРОЗНА¹, В.А. ГОЛЬДАДЕ², С.В. ЗОТОВ^{2*}, К.В. ОВЧИННИКОВ², М.А. КОВАЛЕНКО³

¹УО «Витебский государственный технологический университет», пр-т Московский, 72, 2100035, г. Витебск, Беларусь

²ГНУ «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси», ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

³УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», ул. Советская, 103, 246019, г. Гомель, Беларусь

В статье представлены результаты исследования структуры и свойств современных искусственных кож, применяемых на обувных предприятиях Республики Беларусь.

Ключевые слова: искусственная кожа, структура, свойства.

Введение

Современные искусственные кожи (ИсК) представляют собой композиционный материал, обычно обладающий слоистой структурой – а именно, волокнистая нетканая или тканевая основа сочетается со слоями (2 и более), которые проклеены или пропитаны латексами, смолами или растворами полимеров [1]. Немногочисленные однослойные ИсК представляют собой полимер, наполненный волокнами, или текстильную ткань, пропитанную полимерным связующим. В основу классификации ИсК положены такие признаки, как назначение, вид текстильной основы, тип полимера и других связующих веществ покрытия. ИсК могут быть монолитными, пористо-монолитными, пористыми с открытыми и закрытыми порами. Торговые марки ИсК сильно отличаются друг от друга по внешнему виду, свойствам, способам производства, сырью и другим показателям [2–5]. По назначению ИсК разделяют на пять групп: обувные, одежные, галантерейные, обивочные и технические. По условиям эксплуатации и наличию специфических свойств ИсК классифицируют на обычные, морозо-, огне-, кислото-, щелоче-, водо-, жиро-, маслостойкие и др. По типу полимера, используемого для основного слоя, различают ИсК с каучуковым, полиамидным, нитроцеллюлозным, поливинилхлоридным, полиуретановым и совмещенным покрытием [6–11].

ИсК широко применяются в обувном производстве в качестве основного компонента наружных деталей верха обуви. Объем производимой обуви с верхом из ИсК имеет тенденцию к увеличению к 2020 году до ~2–3 млн. пар в год, что составит 15–

20 % в общем объеме для Беларуси. Однако выбор оптимальных по технико-экономическим критериям материалов для наружных деталей верха обуви продолжает оставаться сложной задачей. Отечественная промышленность не производит мягкие ИсК, а применение современных импортных материалов для производства деталей верха обуви сдерживается как экономическими соображениями, так и недостатком сведений об их структуре и физико-механических свойствах. Определение и/или уточнение соответствующих показателей позволит отечественным производителям реализовать процесс формования заготовок верха обуви с большей эффективностью.

Цель работы – исследование структуры, физико-механических и некоторых других свойств ИсК, применяемых на обувных предприятиях Концерна «Беллепром».

Материалы и методы исследования

Исследовали образцы ИсК наиболее популярных в обувной промышленности разновидностей: «Nubuk 901, Турция»; «Metlack бордо, Германия»; «Эко-кожа, Китай».

Последовательность и строение слоёв ИсК оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Исследование механических свойств ИсК осуществляли с помощью разрывной машины ИП 5158-5 на образцах прямоугольной формы 180x20 мм с рабочей частью 100x20 мм при скорости перемещения нижнего зажима 70 мм/мин [12]. Экспериментальные образцы выкраивались в двух направлениях – вдоль (В) и поперек (П) нитей основы. Линейные размеры образцов определяли по

* – Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: zotov-1969@mail.ru

ГОСТ 17073-71 [13] с помощью толщиномера ТР 10-60 с точностью 0,01 мм, массу измеряли на весах Nagema 34.003 с погрешностью не более 0,01 г. Поскольку ИСК используют как заменитель натуральной кожи в заготовках верха обуви [14], анализ их механических свойств признано целесообразным провести также на основе ГОСТ 939-94 [15], который нормирует для натуральной кожи следующие показатели: толщина 0,90–1,63 мм, поверхностная плотность 555–795 г/м², равномерность по удлинению не менее 70 % для нубука и велюра и не менее 60 % для остальных видов кож, предел прочности не менее 13–18 МПа, относительное удлинение при 10 МПа в пределах 15–40 %. Коэффициент равномерности P_p по k_p рассчитывали как отношение наименьшего значения разрывной нагрузки при растяжении к наибольшему значению, а коэффициент равномерности ε_p по k_p – как аналогичное отношение значений относительного удлинения.

Поверхностную плотность образцов материалов, которая позволяет косвенно оценить однородность ИСК вдоль и поперек рулона, определяли с точностью до 1 г/м².

Намокаемость в соответствии с ГОСТ 8972 [16] определяли на образцах ИСК длиной и шириной 50±1 мм. Перед проведением испытаний образцы выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, затем погружали в дистиллированную воду, имеющую температуру 20±2 °С, выдерживали в течение 2 и 24 часов, извлеченные из воды пробы протирали фильтровальной бумагой и взвешивали.

Результаты и обсуждение

Согласно имеющейся информации производителей, полимерный слой-основа перечисленных ИСК выполнен из полиуретана с различными добавками. В зависимости от типа применяемых добавок и технологических методов их введения полиуретановый слой может быть макропористым,

мезопористым или микропористым. Текстильная основа ИСК «Nubuk 901» и «Metlack бордо» выполнена из полиэфирных волокон, а у ИСК «Эко-кожа» – из полиэфирных волокон и отходов натуральной кожи.

Согласно данным СЭМ срезов образцов ИСК, для «Nubuk 901» характерна 3-слойная структура (рис. 1). Поры полимерного слоя-основы (I, здесь и далее нумерация слоёв дана слева направо) значительно крупнее, в некоторых случаях можно говорить о макропорах и кавернах. Волокнистые слои (II) и (III) в значительной степени переплетены. Также они отличаются способом укладки волокон (вдоль (II) и поперек (III) плоскости сканирования) и плотностью упаковки волокон (плотнее (II), реже (III)).

ИСК «Metlack бордо» также является 3-слойным материалом (рис. 2). Полимерный слой-основа (I) представляет собой плёнку толщиной не более 25 мкм, мелкие поры практически незаметны. Слои (II) и (III) упорядочены, близки по толщине (~40 мкм) и отличаются способом укладки волокон – в слое (II) толщиной ~80 мкм они уложены поперек плоскости сканирования, а в слое (III) одни волокна уложены вдоль плоскости сканирования, волнообразно огибая другие волокна, уложенные поперек. Значительная часть слоя (II) пронизана волокнами слоя (III), уложенными вдоль.

Для образца ИСК «Эко-кожа» характерна 4-слойная структура (рис. 3): слой (I) – полимерный микропористый толщиной ~300–400 мкм, (II), (III), (IV) – полимерные волокнистые слои, частично переплетённые на границах раздела, что особенно характерно для слоев (II) и (III). Волокна этих слоев сравнительно крупные (диаметр до 10 мкм), у слоя (IV) – более тонкие (диаметр до 5 мкм).

Все исследованные ИСК соответствуют ГОСТ 939-94 по параметрам толщины и поверхностной плотности. Тем не менее, коэффициент равномерности по удлинению соответствует требованиям стандарта только у образца «Эко-кожа».

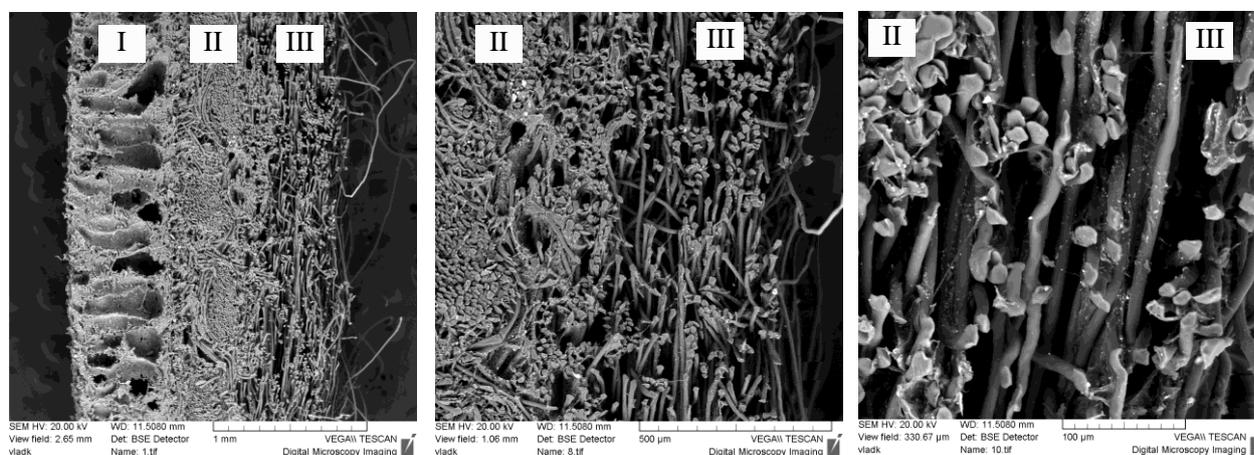


Рисунок 1 – СЭМ-изображения поперечного среза образца ИСК «Nubuk 901» толщиной 1,3 мм: I – полимерный слой-основа; II – плотный волокнистый слой, уложенный поперек плоскости сканирования; III – менее плотный волокнистый слой, уложенный преимущественно вдоль плоскости сканирования

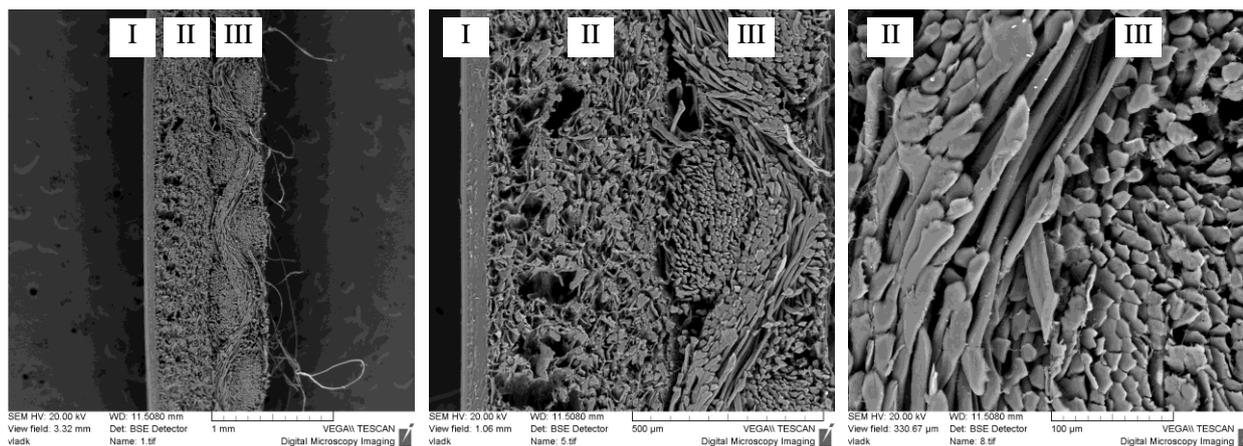


Рисунок 2 – СЭМ-изображения среза образца ИСК «Метlack бордо»: I – полимерный слой-основа; II – волокнистый слой, уложенный поперек плоскости сканирования; III – менее плотный волокнистый слой, уложенный вдоль и поперек

Диапазон предела прочности исследованных ИСК составляет от 6,0 до 43,3 МПа в продольном и от 8,0 до 48,0 МПа в поперечном направлениях деформирования. Из таблицы 1 видно, что исследуемые ИСК (кроме «Эко-кожи») соответствуют требованиям стандарта.

Для придания заготовке обуви нужной формы при формовании, материалы должны обладать достаточной растяжимостью. Так, при производстве обуви внутреннего способа формования максимальное значение деформации материала, которую он испытывает в районе носочно-пучковой части заготовки верха обуви, составляет около 15 %, а при производстве обуви обтяжно-затяжным способом

максимальная деформация материала (также в районе носочно-пучковой части заготовки) равна 30 % [14]. Производственная апробация показала, что все ИСК могут быть использованы в заготовках верха обуви внутреннего способа формования, т.к. обладают достаточной деформационной способностью, но полностью не пригодны для формования верха обуви обтяжно-затяжным способом.

Для оценки пригодности материалов к формовке получены значения дополнительных показателей механических свойств ИСК – условного модуля упругости и условной жесткости (таблица 2). Известно, что чем выше значения условного модуля упругости и жесткости материала, тем меньше его

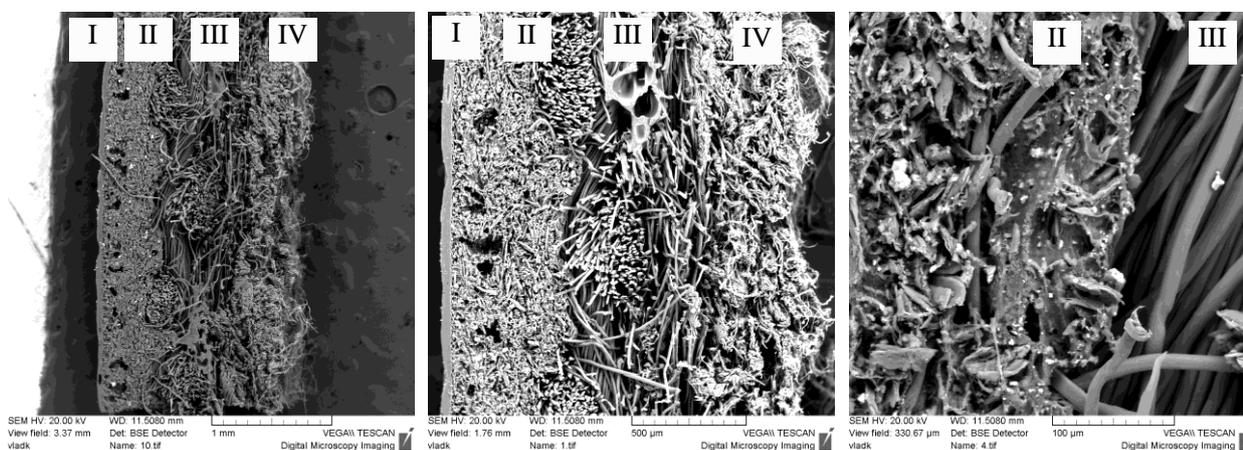


Рисунок 3 – СЭМ-изображения среза образца ИСК «Эко-кожа»: I – полимерный слой-основа; II–IV – волокнистые слои с различной текстурой. Основные показатели механических свойств ИСК представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные показатели механических свойств ИСК по методике [12]

Артикул ИСК	Толщина, мм	Поверхностная плотность, г/м ²		Разрывная нагрузка P_R , Н		Предел прочности, σ , МПа		Относительное удлинение при разрыве ε_p %		Коэффициент равномерности P_R, k_p	Коэффициент равномерности ε_p, k_p
		В	П	В	П	В	П	В	П		
«Nubuk 901»	1,20	549	550	520	570	43,3	47,9	47,0	30,0	0,91	0,64
«Nubuk 901»	1,53	564	563	250	350	16,4	29,4	20,0	29,0	0,71	0,69
«Metlack бордо»	1,05	567	569	293	397	13,9	18,9	20	34	0,74	0,59
«Эко-кожа»	1,78	795	773	232	284	6,4	8,0	38	28	0,82	0,74

Таблица 2 – Показатели механических свойств ИСК по методике [15]

Артикул ИСК	Условное усилие P_y , Н		Условное относительное удлинение ε_r при P_y , %		Условная жесткость D_{10} , Н		Условный модуль упругости E_y , МПа		Относительное удлинение при 10 МПа, %	
	В	П	В	П	В	П	В	П	В	П
«Nubuk 901» (толщина 1,2 мм)	390	427	29	19	1344	2232	5,6	9,3	21	23
«Nubuk 901» (толщина 1,53 мм)	187	262	12	23	1560	1132	5,1	3,7	–	–
«Metlack бордо»	220	298	15	25	1479	1180	70,4	56,2	14	20
«Эко-кожа»	174	213	28	28	616	768	17,1	21,7	20	27

деформация, т.к. выше способность сопротивляться растягивающим усилиям. Исследования показали, что наиболее жесткими являются «Nubuk 901» и «Metlack бордо» в продольном и в поперечном направлениях растяжения соответственно.

Образец ИСК «Nubuk 901» толщиной 1,2 мм не соответствует нормируемому значению удлинения при напряжении 10 МПа, в образец толщиной 1,53 мм – соответствует ему только при растяжении в продольном направлении. ИСК «Metlack бордо» соответствует указанному показателю в необходимом диапазоне при растяжении в поперечном направлении. Среди исследованных видов ИСК только «Эко-кожа» отвечает требованиям стандарта при растяжении во всех направлениях при напряжении 10 МПа.

Результаты исследования намокаемости ИСК представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Намокаемость ИСК по методике [16]

Наименование образца ИСК	Намокаемость (%) при выдержке в течение 2 и 24 часов	
	2 ч	24 ч
«Nubuk 901» (толщина 1,2 мм)	72	74,4
«Nubuk 901» (толщина 1,53 мм)	78,3	84,2
«Metlack бордо»	66,5	86,6
«Эко кожа»	104,2	128,8

Заключение

Изучение образцов наиболее популярных в обувной промышленности Беларуси марок импортных ИСК позволило сделать важный вывод о том, что по всему комплексу нормируемых ГОСТ 939-94 показателей физико-механических свойств ни один образец из списка исследованных не соответствует требованиям в полной мере. Таким образом, подтверждено, что выбор импортных образцов ИСК для верха обуви повсеместно осуществляется без должного учета их деформационных свойств. Однако несомненно, что требуется тщательный анализ того, какая именно марка популярных ИСК в наибольшей мере пригодна для формования той или иной детали верха обуви, а также какой именно вид обуви (сезонная, детская, облегченная и др.) может быть получен по наиболее технологичному варианту и с наибольшей технико-экономической выгодой. Раз-

работка методов исследования и определения комплекса критериев для оценки способности искусственных кож к формованию внутренним способом позволит выносить квалифицированные оценочные суждения и рекомендации относительно возможности использования этих материалов, тем самым влияя на уровень качества и конкурентоспособность отечественной обуви [17, 18].

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», задание 6.29 «Теоретические и экспериментальные методы оценки и прогнозирования свойств искусственных кож».

Литература

1. Зайончковский А.Д. Кожа искусственная. В кн.: Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т. 1. – С. 1053–1061.
2. Фомченкова, Л.Н. Искусственные кожи для обуви, одежды и галантерейных изделий / Л.Н. Фомченкова // Журнал «Кожевенно-обувная промышленность». – 2005. – № 6 (05). – С. 55–58
3. Краснов, А. Искусственная кожа «со стажем» / А. Краснов, Б. Краснов // Журнал Style/Show/Shoe-business. – 2003. – № 6 (23). – С. 96.
4. Андрианова, Г.П. Искусственные кожи – что это такое. Искусственные кожи - типы, строение, свойства и применения / Г.П. Андрианова // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 9. – С. 52–58.
5. Бондарева, Н.А. Концепция двадцатого века «Искусственная кожа» в веке двадцать первом / Н.А. Бондарева // Кожевенно-обувная промышленность. – 2012. – № 2. – С. 29.
6. Искусственная кожа: а.с. 1325912 СССР: МПК D 06N 3/00 / Е.Б. Левитина, А.Г. Махмуров, Г.Н. Беляева, В.И. Мякин, Г.К. Царегородцева, Б.А. Мирошниченко, Л.Х. Вайншток; дата публ. 27.09.1995.
7. Искусственная кожа: пат 2142030 РФ: МПК D06N3/14 / В.Е. Дербишер, Т.М. Кокорина, Е.В. Дербишер, С.А Орлова; дата публ.: 27.11.1999.
8. Многослойная кожа: пат 2147056 РФ: МПК D06N3/04, C14B7/02 / Л.Н. Макаревич, Н.Н. Малкова, Л.В. Вершинин, Т.Б. Сорокина; дата публ.: 27.03.2000.
9. Многослойный материал: пат. 2171325 РФ: МПК D06N3/04 / Т.А. Хохлова, С.А. Волкова, С.Н. Козлов, А.Л. Мальцова; дата публ.: 27.07.2001.
10. Многослойная кожа с полимерным покрытием и способ ее получения: пат 2225905 РФ: МПК D06N3/04, B32B5/08, B32B27/30, B32B27/40 / Л.Н. Макаревич, Н.Н. Малкова, Т.Б. Сорокина, Н.Ф. Романенко, Л.В. Вершинин, С.Н. Козлов, Т.М. Сморянова, А.Л. Мальцова; дата.опуб.: 20.03.2004.
11. Искусственная кожа для обуви [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ttex.ru>. – Дата доступа: 08.06.2016.
12. ГОСТ 17316-71. Кожа искусственная мягкая. Метод определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве;

- введ. 1973-01-01. – Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1998. – 8 с.
13. ГОСТ 17073-71. Кожа искусственная. Метод определения толщины и массы 1 м²; введ. 01.07.72. – Минск: Белстандарт, 1996. – 15 с.
 14. Борозна, В.Д. Критерии пригодности материалов для верха обуви к формованию растяжением / В.Д. Борозна, А.Н. Буркин // Perspektywi czne opracowania sa nauka I technikami-2013: materialy IX Miedzynarodowej naukowipraktycznej konferencji, Przemysl, 07.09.2013-15.09.2013/ Nauka i studia, red. Slawomir Gornaik. – Przemysl, 2013. – Vol. 31. – S. 3–9.
 15. ГОСТ 939-94. Кожа для верха обуви. Технические условия; введ. 01.01.96. – Москва: Государственный комитет СССР по стандартам. – Москва: Издательство стандартов, 1998. – 16 с.
 16. ГОСТ 8972-78. Кожа искусственная. Метод определения намокаемости и усадки; введ. 01.01.79. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1998. – 6 с.
 17. Буркин, А.Н. Анализ технологической пригодности материалов к производству обуви / А.Н. Буркин, В.Д. Борозна // Стандартизация. – 2016. – № 1. – С. 52–56.
 18. Буркин, А.Н. Анализ технологической пригодности материалов к производству обуви (продолжение) / А.Н. Буркин, В.Д. Борозна // Стандартизация. – 2016. – №2. – С. 48–51.

A.N. Burkin, V.D. Borozna, V.A. Goldade, S.V. Zotov, K.V. Ovchinnikov, M.A. Kovalenko

Structure and properties of artificial leather for upper shoes

The article presents the results of a study of the structure and properties of modern synthetic leathers used in shoe enterprises of the Republic of Belarus.

Keywords: artificial leather, structure, properties

Поступила в редакцию 07.06.2017.

© А.Н. Буркин, В.Д. Борозна, В.А. Гольдаде, С.В. Зотов, К.В. Овчинников, М.А. Коваленко, 2017