

УДК 675.92.06-036.7:675.92.014

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ФИБРИЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКОЙ КОЖИ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

## Часть II. ИЗМЕНЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ И ПРОЧНОСТИ ОСНОВЫ СИНТЕТИЧЕСКОЙ КОЖИ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЕЕ ФИБРИЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ\*

*К.В.Почивалов, Л.Н.Мизеровский, С.Н.Козлов*

Обсуждаются изменения геометрических размеров и физико-механических свойств ряда образцов основы синтетической кожи в условиях, соответствующих различным стадиям технологического процесса фибриллизации ее структуры.

Технологический процесс фибриллизации основы синтетической кожи (СК) на нетканых полотнах из композиционных волокон типа «матрица - фибрилла» сводится к трем последовательно выполняемым операциям:

- экстракции матричного полимера композиционного волокна из основы СК селективным растворителем при повышенной температуре;
- отгонке органического растворителя из экстрагированной основы с водяным паром;
- сушке основы.

В ходе этих операций массообменные процессы неизбежно сопровождаются упруго-эластическими деформациями основы, приводящими к изменению ее геометрических размеров и проявлению внутренних напряжений, способных при определенных условиях вызвать обрыв материала на технологической линии.

В частности, на стадии обработки основы СК горячим селективным растворителем изменение геометрических размеров материала определяется конкуренцией процессов набухания ПЭУ-каркаса основы и матричного полимера и усадки каркаса в результате релаксации остаточных внутренних напряжений и «выдавливания» расплава или раствора матричного полимера из зоны прямого контакта ПЭУ и композиционного волокна в поровое пространство основы.

На стадиях же отгонки растворителя с водяным паром и сушки материала определяющим должен

быть, очевидно, процесс набухания ПЭУ-каркаса.

Обсуждение изменений геометрических размеров и физико-механических свойств ряда образцов основы СК в условиях, соответствующих различным стадиям технологического процесса фибриллизации ее структуры, составляет предмет данного сообщения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ\*\*

Объектами исследования служили основы СК, полученные путем пропитки раствором полиэфируретана (ПЭУ) в диметилформамиде (с последующей коагуляцией в водно-диметилформамидной ванне, промывкой и сушкой) нетканых полотен из композиционного волокна, содержащего 70 % (матрица) полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и 30 % (фибриллы) полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Составы основ до и после обработки селективным растворителем (кипящим толуолом) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав основ СК до и после экстракции матричного полимера

Вариант основы	Состав волокна, %		Состав основы, %				
	ПЭВД	ПЭТФ	до экстракции		после экстракции		
	ПЭВД	ПЭТФ	ПЭВД	ПЭТФ	ПЭУ	ПЭТФ	ПЭУ
IV	72,2	27,8	42,8	16,5	40,7	28,8	71,3
XXII	68,9	31,1	36,7	16,6	46,7	26,2	73,8
XXIII	40,5	59,5	25,0	36,7	38,3	48,9	51,1
XXIV	50,0	50,0	25,0	25,1	49,9	33,5	66,5
XXV	68,5	31,5	43,8	20,2	36,0	35,9	64,1
XXVI	41,5	58,5	33,6	47,4	19,0	71,4	28,6

\* Часть I статьи опубликована в журнале «Текстильная химия» N 2(7), 1995 г.

\*\* В экспериментальной части принимали участие Ю.А.Аникеев и Г.С.Демина.

Изменения геометрических размеров основ в результате различных обработок исследовались на образцах в виде квадратов со стороной 50 мм, при этом поперечные размеры фиксировались с точностью  $\pm 0,5$  мм, а толщина - с точностью  $\pm 0,01$  мм. Деформационные характеристики материалов оценивали на модернизированном [1] приборе ПМР-1, используя образцы в виде лопаток с рабочим участком шириной 3 мм и длиной 20 мм.

Термообработка и сушка основ после удаления селективного экстрагента ПЭВД (толуол, *o*-ксилол) с водяным паром [2] осуществлялись в сушильном шкафу на воздухе при точности поддержания температуры  $\pm 2$ К. Обработка основ в насыщенных парах толуола и *o*-ксилола и операция экстракции ПЭВД из основ СК проводились в круглодонной колбе с обратным холодильником при модуле ванны, обеспечивающей концентрацию ее по полимеру не более 0,1 % масс.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния чисто термического воздействия на изменение геометрических размеров основ СК проводилась их термообработка при 110 и 140 °С, соответствующих температурам кипения толуола и *o*-ксилола, в течение 30 мин. Полученные результаты суммированы в табл. 2.

Видно, что во всех случаях имеет место некоторое уменьшение поперечных размеров образцов, причем оно практически не зависит от направления (и, следовательно, изученные основы с этой точки зрения достаточно изотропны), но возрастает с увеличением температуры обработки. Что же касается толщины образцов, то она имеет тенденцию к увеличению в результате термообработки при 110 °С и к уменьшению - при 140 °С. Однако для некоторых образцов

наблюдается уменьшение (XXIII) или увеличение (XXVI) толщины при обоих исследованных режимах. При этом какой-либо определенной взаимосвязи между изменением геометрических размеров основы и соотношением в них компонентов проследить не удается. Вместе с тем уменьшение во всех случаях объема образцов можно рассматривать как доказательство частичного заполнения расплавом ПЭВД пор в ПЭУ-каркасе основы.

Результаты экспериментов по взаимодействию основ СК с парами кипящих алкилбензолов в течение 9 мин, необходимых по предварительным данным для образования подвижного геля ПЭВД, но недостаточных для вымывания сколько-нибудь заметных количеств ПЭВД из материала, приведены в табл. 3.

Нетрудно увидеть, что закономерности изменения линейных размеров основ СК в результате обработки их в парах кипящих алкилбензолов существенно отличаются от аналогичных изменений при чисто термическом воздействии.

Прежде всего наблюдается различие в знаке изменения линейных размеров и объема основ, в которых соотношение масс ПЭУ и ПЭТФ больше (варианты IV, XXII) и меньше или равно (варианты XXII, XXVI) 1:1. Основы, обогащенные ПЭУ, увеличиваются, а обедненные, наоборот, уменьшаются в размерах. При этом в первом случае абсолютные величины  $\Delta a$  и  $\Delta b$  существенно зависят от строения алкилбензола (в толуоле прирост линейных размеров больше, чем в *o*-ксилоле), а во втором этот фактор не имеет значения.

Увеличение объема обогащенных ПЭУ основ при их взаимодействии с парами кипящих растворителей обусловлено, вероятно, эффектом «схлопывания» пор в ПЭУ-каркасе, вызванном его набуханием и приводящим к локализации геля ПЭВД в местах образования.

Таблица 2

Влияние температуры на изменение линейных размеров основ СК

Вариант основы	Изменение размеров (%) основы после термообработки							
	при 110 °С				при 140 °С			
	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta d$	$\Delta V$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta d$	$\Delta V$
IV	-3,0 $\pm$ 1,0	-4,0 $\pm$ 0,1	+1,2 $\pm$ 0,2	-5,8	-4,0 $\pm$ 0,5	-5,0 $\pm$ 1,0	-5,3 $\pm$ 0,5	-13,6
XXII	-4,0 $\pm$ 0,5	-4,0 $\pm$ 0,5	+0,6 $\pm$ 0,5	-7,3	-4,0 $\pm$ 0,5	-5,5 $\pm$ 0,5	-0,8 $\pm$ 0,1	-10,0
XXIII	-2,0 $\pm$ 0,5	-2,0 $\pm$ 0,5	-2,6 $\pm$ 0,2	-6,5	-3,0 $\pm$ 1,0	-3,0 $\pm$ 1,0	-1,8 $\pm$ 0,2	-7,6
XXVI	-2,9 $\pm$ 0,5	-2,6 $\pm$ 0,5	+1,2 $\pm$ 0,3	-4,3	-6,0 $\pm$ 0,5	-6,4 $\pm$ 0,5	+0,7 $\pm$ 0,2	-11,4

Примечание: Здесь и далее  $a$  и  $b$  - поперечные размеры образца;  $d$ ,  $V$  - его толщина и объем, соответственно.

Таблица 3

Влияние строения алкилбензола на изменение линейных размеров основ СК

Вариант основы	Изменение размеров (%) при обработке в парах							
	толуола				<i>o</i> -ксилола			
	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta d$	$\Delta V$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta d$	$\Delta V$
IV	+12,0 $\pm$ 0,5	+7,0 $\pm$ 1,0	+17,4 $\pm$ 0,5	+40,2	+1,0 $\pm$ 1,0	+0,5 $\pm$ 0,1	+24,4 $\pm$ 11,0	+26,3
XXII	+6,0 $\pm$ 0,5	+2,0 $\pm$ 0,5	+12,7 $\pm$ 2,4	+21,9	+4,0 $\pm$ 2,0	+1,3 $\pm$ 1,3	+7,2 $\pm$ 2,9	+11,9
XXIII	-7,0 $\pm$ 1,0	+7,0 $\pm$ 1,0	+11,2 $\pm$ 1,0	-3,8	-8,1 $\pm$ 0,1	-8,1 $\pm$ 0,1	+14,6 $\pm$ 1,4	-3,2
XXVI	-8,0 $\pm$ 0,5	-8,4 $\pm$ 0,5	+19,0 $\pm$ 5,0	-2,8	-8,0 $\pm$ 0,5	-9,6 $\pm$ 1,5	+9,7 $\pm$ 0,1	-8,8

Таблица 4

**Изменение линейных размеров основ СК в результате набухания в алкилбензолах и последующей их отгонки с водяным паром**

Параметр	Изменение размеров (%) различных образцов основ после сорбции и удаления					
	толуола			о-ксилола		
	IV	XXII	XXVI	IV	XXII	XXVI
Da	-6,0±0,5	-7,0±1,0	-12,0±2,0	-14,0±0,5	-8,0±2,0	-10,0±0,5
Db	-6,0±0,5	-5,0±1,0	-12,6±1,4	-15,0±1,0	-8,8±1,3	-10,6±0,6
Dd	-14,5±2,0	-10,2±1,2	-4,9±5,0	-29,9±9,9	-15,9±1,9	-19,5±1,6
DV	-24,4	-20,7	-26,8	-48,8	-29,4	-35,2
Dm	-7,7±1,8	-1,1±0,4	-6,6±0,5	-3,0±0,9	-0,9±0,1	-1,5±0,8

**Примечание:** Здесь Dm - изменение массы образца (%) после удаления растворителя.

Причем более сильное набухание ПЭУ в толуоле, чем в о-ксилоле [3], приводит и к большим изменениям линейных размеров основ в первом из названных алкилбензолов.

С уменьшением в основе доли ПЭУ-каркаса процесс самопроизвольного заполнения пор образующимся гелем ПЭВД облегчается, знак изменения линейных размеров меняется с положительного на отрицательный, а различие в поведении основ в использованных алкилбензолах практически исчезает.

Очевидно, что удаление растворителя из набухших образцов должно привести к уменьшению положительных значений Da, Db, Dd и DV у основ IV и XXII и увеличению отрицательных величин Da, Db и DV у основ XXIII и XXVI.

Действительно, сопоставление данных табл. 3 и 4, в последней из которых приведены результаты измерения размеров и массы образцов, освобожденных от растворителя путем отгонки с водяным паром и сушки при 80 °С, подтверждает обоснованность высказанного предположения и наглядно иллюстрирует, во-первых, роль процесса набухания ПЭУ-каркаса в

изменении размеров основ, в которых доля ПЭУ существенно превышает долю микрофибриллярного компонента (ПЭТФ), и, во-вторых, что, по-видимому, особенно важно, возможность усадки основы по площади и объему без удаления из нее матричного полимера композиционного волокна.

Другими словами, полученные данные позволяют считать, что усадка основы при обработке ее растворителем ПЭВД является следствием не столько процесса вымывания матричного полимера как такового, сколько релаксационных явлений, протекающих в ПЭУ-каркасе в результате перемещения геля ПЭВД в поры последнего.

В табл. 5 и 6 приведены результаты обработки экспериментов по определению линейных размеров различных основ СК после полного вымывания матричного полимера и удаления растворителя из экстрагированного материала.

Сопоставление величин, приведенных в табл. 3 и 5, позволяет проследить, как влияет сам факт полного удаления матричного полимера из основы СК на размеры набухшего в растворителе материала.

Таблица 5

**Влияние экстракции ПЭВД на изменение линейных размеров основ СК**

Вариант основ	Изменение размеров (%) при экстракции ПЭВД							
	толуолом				о-ксилолом			
	Da	Db	Dd	DV	Da	Db	Dd	DV
IV	+12,0±1,0	+10,1±0,5	-6,6±0,8	+15,2	-2,0±0,5	-4,0±0,5	-40,6±8,2	-44,1
XXIII	-5,0±1,0	-7,0±1,5	-9,8±0,2	-20,3	-8,1±0,5	-9,1±1,0	-9,4±1,8	-24,3
XXVI	-11,0±1,0	-10,4±1,6	-6,2±5,0	-25,2	-10,0±0,5	-10,6±0,5	-5,2±0,9	-23,7

Таблица 6

**Влияние экстракции ПЭВД и удаления растворителя на изменение линейных размеров основ СК**

Вариант основ	Изменение размеров (%) в результате экстракции ПЭВД и удаления							
	толуола				о-ксилола			
	Da	Db	Dd	DV	Da	Db	Dd	DV
IV	-4,0±0,5	-2,0±0,5	-17,5±0,5	-22,3	-	-	-	-
XXII	-8,1±0,5	-8,0±0,5	-4,5±1,0	-19,2	-10,1±0,5	-10,9±0,5	-8,3±0,7	-26,5
XXVI	-13,0±1,0	-12,6±1,5	-14,4±5,0	-34,9	-10,0±0,5	-10,6±0,6	-15,2±0,9	-31,8

Видно, что если поперечные размеры образцов остаются почти неизменными, то толщина их существенно уменьшается, причем для всех образцов имеет место переход от положительных к отрицательным величинам  $\Delta d$ , свидетельствуя о том, что удаление ПЭВД сопровождается сжатием ПЭУ-каркаса основы СК в направлении, перпендикулярном преимущественному расположению осей микрофибрилл.

Важно также подчеркнуть, что отмеченные выше различия в поведении основ с различной массовой долей ПЭУ-каркаса при их взаимодействии с парами алкилбензолов еще более ярко проявляются в процессе экстракции ПЭВД жидкими растворителями. Так, если основа варианта IV, в которой соотношение масс ПЭТФ и ПЭУ равно 1:2,47, при обработке толуолом увеличивается в объеме на 15 %, а при обработке *o*-ксилолом, наоборот, уменьшается на 44 %, то основы вариантов XXIII и XXVI, имеющие это соотношение на уровне 1:1,04 и 1:0,4, соответственно, вне зависимости от строения экстрагента усаживаются по объему на 20–25 %.

Удаление растворителя из полностью освобожденной от матричного полимера основы СК сопровождается дальнейшим уменьшением толщины материала (табл. 6) и заметным сокращением поперечных размеров образцов любого состава. При этом обращает на себя внимание тот факт, что изменение геометрических размеров основы в результате исчерпывающего удаления матричного полимера и растворителя мало

отличается от их изменения в результате набухания основы в насыщенных парах алкилбензола и его последующего удаления (табл. 4, 6).

Представляется очевидным, что это является следствием свободного заполнения гелем матричного полимера пор в ПЭУ-каркасе основы и малого его влияния на процесс набухания этого каркаса.

Вместе с тем сопоставление изменений геометрических размеров основ СК после операций экстракции, отгонки растворителя и сушки с массой удаляемого полимерного компонента показывает (табл. 7), что характер и уровень изменения объемной плотности материала существенно зависит и от молекулярного строения экстрагента, и от соотношения в основе масс ПЭУ-каркаса и ПЭТФ-фибрилл. Причем, судя по полученным данным, для повышения пористости экстрагированных основ необходимо увеличивать долю ПЭУ-каркаса в общей массе материала и использовать более низкокипящий экстрагент.

Для того чтобы оценить, в какой мере изменяются физико-механические свойства основ СК в процессе формирования их фибриллярной структуры, были определены разрывные характеристики исходных и полностью экстрагированных образцов материала при комнатной температуре на воздухе и в среде толуола, в кипящем толуоле, в насыщенных парах кипящего толуола и при 110 °С (температура кипения толуола) на воздухе (табл. 8).

Как показали специально проведенные кинетические опыты, изменение физико-механических показателей основ под влиянием физически активной жидкости и ее насыщенных паров происходит скачкообразно в течение первой минуты контакта, что вполне согласуется с полученными нами предварительными данными относительно времени воздействия кипящего толуола,

**Таблица 7**  
Влияние состава основы СК на изменение ее объема и массы в результате удаления матричного компонента волокна

Варианты основы	Содержание ПЭВД в композиции, %	Уменьшение объема основы (%) после экстракции ПЭВД		Изменение объемной плотности основы после экстракции ПЭВД, %	
		толуолом	<i>o</i> -ксилолом	толуолом	<i>o</i> -ксилолом
IV	42,8	22,3	48,8	-26,4	+13,7
XXII	36,7	20,7	29,4	-20,2	-10,3
XXIII	25,0	19,2	26,5	-7,2	+2,0
XXVI	33,6	34,9	31,8	+2,0	-2,6

**Таблица 8**  
Влияние внешних условий на деформационно-прочностные характеристики основ СК

Условия испытания	Прочность при растяжении, МПА			Разрывное удлинение, %		
	Вариант XXII	Вариант XXIV	Вариант XXV	Вариант XXII	Вариант XXIV	Вариант XXV
20 °С, воздух	2,8±0,6	7,0±1,5	3,0±0,3	73±9	53±3	143±5
	2,7±0,2	9,1±3,0	3,0±0,4	70±7	76±18	125±5
20 °С, толуол	0,5±0,04	4,5±0,3	1,5±0,6	227±2	71±4	173±10
	0,7±0,06	5,2±0,1	1,5±0,2	218±9	95±2	182±10
110 °С, воздух	0,7±0,06	4,3±0,2	1,4±0,3	150±13	60±2	182±12
	1,5±0,1	5,8±0,5	1,9±0,2	70±3	80±3	134±20
110 °С, толуол	0,3±0,01	0,9±0,06	0,5±0,07	196±14	70±3	215±10
	-	-	0,7±0,1	-	-	194±30
110 °С, пары толуола	0,3±0,01	1,6±0,04	0,6±0,1	183±4	70±7	215±9
	0,4±0,03	2,3±0,17	1,0±0,1	180±5	101±4	205±10

**Примечание:** В числителе приведены значения свойств исходных образцов, а в знаменателе - экстрагированных.

необходимого для превращения матричного полимера композиционного волокна в подвижный гель.

Анализ величин, приведенных в табл. 8, позволяет заключить:

- вне зависимости от внешних условий физико-механические показатели экстрагированных основ имеют тенденцию быть более высокими, чем исходные, свидетельствуя, очевидно, об отсутствии процесса дезориентации микрофибрилл ПЭТФ при экстракции матричного компонента волокна;

- снижение прочности основ любого состава в результате их взаимодействия с толуолом при комнатной температуре практически эквивалентно ее снижению при повышении температуры до 110 °С;

- относительное падение прочности основ в результате совместного воздействия повышенной температуры и органической жидкости достигает 65-88 %, а увеличение разрывного удлинения - 32-168 %, причем особенно резкое изменение деформируемости характерно для основ, обедненных фибриллярным компонентом (вариант XXII).

Поскольку механическим критерием возможности успешного проведения процесса формирования фибриллярной структуры основы СК может служить неравенство

$$s_p > s_\phi, \quad (1)$$

где  $s_p$  - разрушающее, а  $s_\phi$  - фактическое напряжение основы на соответствующей стадии технологическо-

го процесса, рассчитываемое из конструктивных особенностей линии экстракции и величины максимальной усадки материала, приведенные выше данные об изменении разрушающего напряжения основы СК в результате воздействия на нее температуры, жидкого и парообразного растворителя позволяют с достаточной для практических целей точностью оценить необходимость использования в технологическом процессе транспортера-подложки, обеспечивающего сохранность целостности материала, для которого неравенство (1) не выполняется.

Таким образом, последовательное рассмотрение всех стадий изменения линейных размеров основы СК в процессе формирования ее фибриллярной структуры позволяет, по нашему мнению, с достаточным основанием полагать, что причина усадки материала по площади и объему кроется главным образом в сжатии ПЭУ-каркаса в результате уменьшения объема «замурованного» в него нетканого полотна.

Необходимо также подчеркнуть, что увеличение степени «замурованности» последнего по мере роста доли ПЭУ-каркаса в материале ведет к трем практически важным последствиям: затруднению процесса экстракции матричного компонента композиционного волокна, увеличению свободного объема экстрагированного материала в результате превышения изменения объема за счет вымывания ПЭНП над его изменением за счет усадки ПЭУ-каркаса и росту деформированности материала в присутствии растворителя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Почивалов К.В., Анисеев Ю.А., Мизеровский Л.Н. // Пластмассы, 1993, N 1, с. 56.
2. Мизеровский Л.Н., Почивалов К.В. // Текст. химия, 1995, N 2(7), с. 90-96.
3. Мизеровский Л.Н., Зайчикова Т.В., Филиппенко Л.К. // Текст. химия, 1994, N 1(5), с. 59-64.

*ИГХТА, ИХНР РАН,  
г. Иваново*

Получено 27.12.96 г.

## PHYSICO-CHEMICAL FOUNDATIONS OF A PROCESS OF FORMATION OF FIBROUS STRUCTURE OF A MAN-MADE LEATHER BY A SELECTIVE EXTRACTION METHOD

*K.V.Pochivalov, L.N.Mizerovskij, S.N.Kozlov*

Changes in geometry and physico-chemical properties of a number of patterns of a man-made leather under conditions corresponding to different stages of fibrillation of its structure are discussed.