

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
«Витебский государственный технологический университет»

Р. Н. Томашева

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

**Разделы: «Свойства материалов»,
«Кожевенные материалы»**

Курс лекций

для студентов специальности 1-50 02 01 «Конструирование
и технология изделий из кожи»

Витебск
2018

УДК 685.34.03
ББК 37.255
Т 34

Рецензенты:

заместитель начальника отдела подготовки производства ООО
«Управляющая компания холдинга «Белорусская кожевенно-обувная
компания «Марко» Кузьмина Д. А.;

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии тек-
стильных материалов УО «ВГТУ» Лобацкая Е. М.

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом
УО «ВГТУ», протокол № 8 от 30.11.2017.

Томашева, Р. Н.

Т 34 Материаловедение. Разделы : «Свойства материалов», «Кожевен-
ные материалы» : курс лекций / Р. Н. Томашева. – Витебск : УО
«ВГТУ», 2018. – 165 с.
ISBN 978-985-481-535-0

Курс лекций содержит основные понятия о классификации и свойствах со-
временных материалов, применяемых для производства обуви, особенностях их
строения, производства и назначения. Предназначен для студентов специальности
1-50 02 01 «Конструирование и технология изделий из кожи».

УДК 685.34.03
ББК 37.255

ISBN 978-985-481-535-0

© УО «ВГТУ», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ «МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ». ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ДИСЦИПЛИНЫ	6
2 КЛАССИФИКАЦИЯ И СТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОЖИ	9
2.1 Классификация материалов, применяемых для производ- ства изделий из кожи.	9
2.2 Требования к материалам для изделий из кожи	10
2.3 Характеристика состава и строения материалов для изде- лий из кожи	13
3 ВИДЫ И СПОСОБЫ ДЕЙСТВИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА МАТЕРИАЛЫ	19
3.1 Виды внешних воздействий на материалы	19
3.2 Способы действия на материалы внешней силы и их ха- рактеристика	22
4 СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОЖИ	24
4.1 Физические свойства материалов	24
4.1.1 Геометрические характеристики материалов	24
4.1.2 Масса, плотность и пористость материалов	27
4.1.3 Проницаемость материалов: показатели свойств и ме- тоды определения	30
4.1.4 Поглощение и отдача влаги: показатели свойств и ме- тоды определения	37
4.1.5 Теплофизические свойства материалов, методы и сред- ства их определения	43
4.1.6 Электризуемость и электропроводность материалов	46
4.1.7 Оптические свойства материалов	48
4.2 Механические свойства материалов	51
4.2.1 Свойства материалов при растяжении: методы опреде- ления и средства для испытания материалов на растяжение	53
4.2.1.1 Полуцикловые характеристики механических свойств материалов при одноосном растяжении	55
4.2.1.2 Характеристики механических свойств материалов при одноцикловом растяжении	60
4.2.1.3 Характеристики механических свойств материалов при многоцикловом растяжении	67
4.2.2 Свойства материалов при изгибе	71
4.2.3 Свойства материалов при сжатии	78
4.3 Износостойкость материалов	81

4.3.1 Износостойкость материалов при истирании: методы и средства испытаний	81
4.3.2 Стойкость материалов к старению, действию агрессивных сред, биологических агентов, поту	87
5 КОЖЕВЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	92
5.1 Строение и классификация кож	92
5.1.1 Сырье для производства кож	92
5.1.2 Строение и химический состав шкур животных	93
5.1.3 Топография шкур животных	99
5.1.4 Классификация кожевенных материалов	101
5.2 Основные процессы кожевенного производства	105
5.2.1 Способы консервирования шкур животных	105
5.2.2 Общая характеристика процессов кожевенного производства	110
5.2.3 Подготовительные процессы кожевенного производства	113
5.2.4 Дубление	128
5.2.5 Последубильные и красильно-жировальные процессы и операции	138
5.2.6 Сушительно-увлажнительные и отделочные операции	145
5.2.7 Особенности производства некоторых видов кож	155
5.3 Пороки и сортность кож	159
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	164

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Материаловедение» относится к циклу общепрофессиональных и специальных дисциплин государственного компонента, предусмотренных образовательным стандартом ОСВО 1-50 02 01-2013 по специальности «Конструирование и технология изделий из кожи».

Курс лекций по учебной дисциплине «Материаловедение» составлен в соответствии с учебной программой дисциплины и предназначен для формирования у студентов комплекса знаний о составе, строении, свойствах и технологии изготовления материалов, применяемых при производстве обуви, особенностей их назначения и применения в обувной промышленности.

В курсе лекций отражены основные цели, задачи и понятия учебной дисциплины «Материаловедение», сформулированы требования, предъявляемые к обувным материалам, исходя из назначения, условий эксплуатации и особенностей технологии производства обуви; представлена классификация обувных материалов и освещены особенности их строения и состава.

В разделе «Свойства материалов» рассмотрены особенности свойств материалов различных ассортиментных групп, описаны методы определения параметров строения и свойств различных материалов, дана характеристика приборов и устройств, применяемых для определения показателей свойств материалов.

Раздел «Кожевенные материалы» посвящен изучению свойств и особенностей производства кожевенных материалов для обуви и кожгалантерейных изделий. В разделе представлена качественная характеристика основных ассортиментных групп кожевенных материалов, обозначены особенности строения и топографии шкур различных животных, рассмотрены основные этапы и процессы кожевенного производства; сформулированы подходы к оценке качества и сортности кож.

Изучение представленного в курсе лекций материала обеспечит формирование у студентов необходимых академических и профессиональных компетенций, позволит сформировать комплекс необходимых знаний в области строения, свойств и технологии производства обувных материалов, приобрести практические навыки по оценке качества материалов и учету свойств материалов при разработке конструкции и технологии изготовления изделий из кожи.

1 ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ «МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ». ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Материаловедение – наука о *строении и свойствах* материалов, используемых в производстве изделий из кожи. Строение и свойства материалов определяют вид, назначение и качество изделий.

Материаловедение изучает:

- методы определения структуры, оценки свойств и качества материалов, служащие для этой цели приборы;
- технологию производства материалов и её влияние на их свойства;
- взаимосвязь состава, структуры и свойств материалов;
- изменение свойств материалов в результате различных воздействий на них в процессе производства и носки изделий;
- ассортимент материалов.

Материаловедение, как наука, возникло лишь в начале XX века, несмотря на то, что изделия из кожи используются человеком многие десятки веков. Это связано с тем, что именно в этот период были сделаны основополагающие открытия в физике и химии, которые позволили четко представить структуру материалов. А это в свою очередь открыло возможность поиска закономерностей во взаимосвязях структуры и свойств.

Началом развития научных основ материаловедения кожи принято считать второе десятилетие XX века. В 1914 г. Н. И. Егоркиным и Г. Г. Поварниным была открыта температура сваривания кожи – важнейший показатель структурной устойчивости коллагена, связанный с изменением основных свойств кожи. Были определены методы определения данного показателя, изучено влияние влаги на температуру сваривания кож, релаксационные явления в кожах.

Н. В. Черновым была разработана теория ориентации волокон кожи, объясняющая её механические свойства.

А. Н. Михайловым изучены физико-механические основы технологии кожи, которые стали фундаментом многих последующих теоретических исследований и практических решений в производстве и оценке качества кожи.

К середине XX века высокий уровень развития химии и физики высокополимеров позволил разработать основы создания искусственных материалов для обуви и кожгалантереи.

В настоящее время материаловедческие исследования проводятся в Научно-исследовательском республиканском унитарном предприятии

«Центр научных исследований легкой промышленности» (г. Минск), центрах испытаний и сертификации материалов и изделий, научно-исследовательских лабораториях ведущих предприятий отрасли, на спецкафедрах высших учебных заведений.

Знание основ материаловедения является важным условием подготовки специалистов для легкой промышленности, так как:

– во-первых, производство обуви относится к материалоемким видам производства. В себестоимости продукции около 80 % составляют расходы на материалы. Следовательно, важен правильный выбор материалов, обеспечение рационального, малоотходного их использования с применением прогрессивных технологий;

– во-вторых, любая технология начинается с решения ряда материаловедческих задач: установления критериев выбора материалов с учетом назначения изделия и реальных условий его производства и эксплуатации, определения допустимых параметров и режимов обработки материала.

Только на основе глубоких и всесторонних знаний химического состава, строения и свойств материалов можно разработать современную технологию и изготавливать изделия высокого качества.

Развитие производства изделий из кожи неразрывно связано с обеспеченностью материалами, улучшением их качества и расширением ассортимента.

Основные понятия материаловедения:

– **строение (структура)** – взаимное расположение частей, составляющих одно целое (материал);

– **свойство** – объективная особенность продукции, которая проявляется при её создании, эксплуатации или потреблении.

Свойство – внешнее выражение качества данного предмета по отношению к другим предметам. Свойства продукции тесно связаны между собой и зависят друг от друга. Изменение одних свойств сопровождается изменением других; в ряде случаев улучшение одних свойств может привести к ухудшению других, поэтому важны оптимальные соотношения свойств изделия (материала). Для описания свойств материалов применяют характеристики;

– **характеристика** – описание характерных, отличительных качеств, свойств, черт материалов. Характеристика может быть качественной и количественной;

– **качество** – наличие существенных признаков, свойств, особенностей, отличающих один предмет или явление от других. Понятие «качество продукции» тесно связано с её полезностью, способностью удовлетворять потребности людей;

– **показатель качества** – числовое выражение характеристики

свойств материала, входящих в состав его качества;

– **ассортимент** – наличие, подбор каких-нибудь предметов (материалов) или их сортов.

Для определения строения и свойств материалов применяют *физические, химические и математические* методы исследования.

Знание физических и химических законов позволяет определить взаимосвязь структуры и свойств материалов, прогнозировать поведение материалов при различных воздействиях на них, определять способы защиты от этих воздействий. Знание основ механики, сопротивления материалов, электротехники и других дисциплин позволяет оценивать деформационно-прочностные свойства материалов, разрабатывать приборы и методы контроля качества.

Материаловедение использует методы метрологии, квалиметрии (наука о качестве), математики и математической статистики.

Полученные при изучении материаловедения знания, позволяют специалистам делать обоснованные заключения по рациональному подбору материалов для изготовления обуви, режимам технологической обработки материалов при производстве изделий, условиям эксплуатации изделий, создавать продукцию высокого качества.

2 КЛАССИФИКАЦИЯ И СТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОЖИ

2.1 Классификация материалов, применяемых для производства изделий из кожи

Материалы, применяемые в производстве изделий из кожи, подразделяются на *основные* и *вспомогательные*.

Основные материалы служат для изготовления деталей изделия или всего изделия в целом.

Вспомогательные материалы применяют для скрепления основных деталей (нитки, гвозди, винты, клей и т. д.) и для отделки изделия (краски, аппретуры, полировочные материалы и т. д.).

Основные материалы *по назначению* подразделяются на три класса:

- I класс – материалы повышенной жесткости, которые применяются для изготовления наружных деталей низа обуви;
- II класс – материалы средней жесткости, применяемые для изготовления стелечно-каркасных (промежуточных) деталей обуви, кожгалантереи и одежды;
- III класс – материалы малой жесткости, которые применяют для наружных и внутренних деталей верха обуви, кожгалантереи и одежды.

Отличительными признаками данной классификации являются свойства материалов при растяжении, изгибе и сжатии, а также толщина. Наибольшую жесткость и толщину имеют материалы I класса, а наименьшую жесткость и толщину – материалы III класса.

Каждый класс основных материалов делят на подклассы в зависимости от *происхождения исходного сырья*:

- кожевенные материалы;
- текстильные материалы;
- искусственные и синтетические материалы;
- деревянные.

Каждый подкласс основных материалов делят на разновидности. *Разновидность* материалов внутри каждого подкласса определяется особенностями состава, технологии их производства и строения.

Вспомогательные материалы классифицируют по виду исходного сырья и способу получения на:

- текстильные (нитки);
- металлические (гвозди, шурупы, скобки и др.);
- химические (клей).

При изготовлении изделий применяют *отделочные* материалы и *фурнитуру*, которые предназначены для отделки и удержания изделия

на туловище, стопе, руке, голове и для художественного оформления изделия. К отделочным материалам относятся: ленты, тесьма, шнуры, кружева. Фурнитуру делят на: текстильную (шнурки), металлическую (блочки, крючки, пряжки, застежки-молнии, рамки, кольца и др.), пластмассовую (блочки, пряжки, застежки-молнии, рамки и т. д.).

2.2 Требования к материалам для изделий из кожи

Требования к материалам для изделий из кожи подразделяются на *производственные* и *потребительские*.

К **производственным** требованиям относятся:

- конструкторско-технологические;
- безвредности (экологичности);
- стандартизации и унификации;
- экономические.

Конструкторско-технологические требования – это группа требований, которые предъявляет к материалам процесс производства изделий из кожи.

Материалы, используемые при изготовлении изделий легкой промышленности, в большинстве случаев относятся к листовым (толщина значительно меньше площади), то есть плоским.

Тело человека имеет сложную объемную форму. При конструировании изделий из плоских материалов не удастся достичь полного соответствия между внутренним объёмом изделия и объёмом тела человека. Поэтому в ходе проведения ряда технологических операций материалам придают требуемую объёмную форму, соответствующую телу человека. Применяющиеся материалы для производства изделий должны не только приобретать заданную объёмную форму, но и сохранять её при эксплуатации.

Процесс производства изделий из кожи в общей схеме состоит из следующих групп операций:

- 1) раскрой плоского материала;
- 2) скрепление материалов;
- 3) формование деталей или изделий;
- 4) отделка изделий.

Каждая из этих групп операций предъявляет свои требования к материалам, обеспечение которых при массовом производстве и современной технологии позволяет улучшить качество изделий и повысить производительность труда.

Требования раскроя и резания. Материал должен обеспечивать наименьшее количество отходов при раскрое, обладать равномерной структурой, правильной формой. Таким требованиям в большей степени соответствуют рулонные материалы. Натуральная кожа из-за неправильной формы, неравномерной структуры и наличия пороков не в полной мере соответствует требованиям раскроя. Материал должен обладать определенной твердостью и жесткостью для удобства резания. Кроме того, материал не должен осыпаться по краям.

Требования скрепления. При ниточном скреплении материал должен обладать определенной толщиной, прочностью, жесткостью и устойчивостью к прорыву швом. При клеевом скреплении необходимыми свойствами материала являются адгезия к клею и термостойкость. При клеевом методе скрепления материал не должен содержать более 5 % жира. При гвоздевом методе скрепления материал должен обладать устойчивостью к вырыванию гвоздя. Поэтому для данного метода используют материалы определенной толщины, что увеличивает трение гвоздя о материал. При скреплении материалов токами высокой частоты необходимы низкая температура плавления материала или присутствие плавкого вещества между двумя скрепляемыми материалами.

Требования формования. Для формования материал должен обладать термостойкостью, комплексом упруго-пластических свойств (пластические свойства нужны для придания формы, упругие – для сохранения этой формы), а также значительной деформационной способностью.

Требования отделки. Материал должен обладать способностью восстанавливать фактуру и свойства после механических обработок, а также адгезией к лакам, воскам, отделочным аппретурам, должен хорошо чиститься.

Экологические требования. Под воздействием пота, влаги, тепла, света из материалов могут выделяться токсичные продукты разложения или несвязанные компоненты. Они разрушают материалы, изменяют их внешний вид, вызывают кожные и прочие заболевания носчика изделия, поэтому материалы для изделий из кожи, особенно искусственные, должны обладать *экологическими* свойствами, то есть обеспечивать выделения различных веществ в количествах, допущенных нормативной документацией.

Экономические требования. При выборе материала на изделие необходимо прогнозировать возможность (при данной технологии и оборудовании) безотходного или малоотходного его использования, а также соразмерять стоимость материала с комплексом его свойств. Например, при подготовке производства решается вопрос: применять ли подошвы, вырубленные из пластин резины с потерей до 30 % площади, или использовать формованные, не требующие обработки, подошвы.

Показателями экономических свойств материалов являются: цена за единицу измерения материала, себестоимость обработки материала при проведении технологических операций и др.

Требования стандартизации и унификации. Данная группа требований определяет соответствие свойств материалов требованиям ГОСТа, ОСТа, ТУ и другим нормативным документам.

Это связано с тем, что изменение свойств материалов в поставляемой партии может привести к снижению качества выпускаемых изделий, так как технологический процесс производства конкретного вида изделия на предприятии постоянен.

Потребительские требования – это группа требований, которые предъявляет к материалам потребитель.

К потребительским требованиям относятся:

- эксплуатационные (надёжности);
- эргономические;
- эстетические.

Эксплуатационные требования – это требования, которые предъявляются к материалам в процессе эксплуатации изделия.

При эксплуатации изделия материалы, из которых оно изготовлено, подвержены многократному действию механических, физических, химических и других факторов окружающей среды. Поэтому материалы должны обладать способностью сохранять исходные свойства при носке, чтобы обеспечить гарантированный срок эксплуатации изделия.

Необходимо, чтобы материалы, из которых изготавливается изделие, предохраняли тело человека от внешних воздействий, были износоустойчивыми и сохраняли начальную форму изделия. Материалы должны быть прочными, устойчивыми к многократным механическим воздействиям, истиранию, проколу, срезу, действию светопогоды, обладать определенной жесткостью и твердостью.

Эргономические требования формируют показатели свойств материалов, которые обеспечивают комфортность изделия: удобство пользования, соответствие силовым и осязательным ощущениям человека при носке, создание и поддержание определенного микроклимата во внутриобувном пространстве и т. д.

К числу эргономических показателей изделий относят: антропометрические, физиологические, психофизиологические, психологические, гигиенические и др.

Антропометрические показатели характеризуют соответствие изделия размерам и форме частей тела человека (обуви – стопе, перчаток – руке). *Физиологические и психофизиологические* показатели позволяют оценить соответствие изделия (например, обуви или портфеля) силовым, энергетическим, осязательным и прочим возможностям человека.

Психологические показатели характеризуют соответствие расположения элементов изделия навыкам человека. Например, нетрадиционное расположение элементов застежек сумок, кнопок перчаток или застежки-молнии в обуви вызывает временные затруднения при использовании изделиями.

Наиболее важное место в этой группе свойств отводится *гигиеническим* свойствам, которые обеспечивают влаго-, воздухо- и теплообмен между телом человека, изделием и окружающей средой. Материалы должны обладать способностью поглощать и отдавать влагу, быть гигроскопичными, паро- и воздухопроницаемыми, обладать теплозащитными свойствами.

Эстетические требования – учитывают направление моды и включают требования к цвету, сочетанию цветов в изделии, к фактуре материала, блеску, к форме и размерам фурнитуры.

Материалы должны иметь привлекательный внешний вид, ровную поверхность и окраску. Покрытия должны быть стойкими к свету, влаге и поту. Пленка, краски и аппретура не должны отставать от поверхности материала при изгибах и трении. Материалы должны обладать способностью к реставрации поверхности.

2.3 Характеристика состава и строения материалов для изделий из кожи

Абсолютное большинство основных и вспомогательных материалов, используемых для производства изделий из кожи, представляют собой различные виды полимеров (сополимеров). Исключение составляют некоторые вспомогательные материалы для крепления деталей и узлов изделия, а также фурнитура, которые выполнены из металлов.

Полимеры (сополимеры) – высокомолекулярные соединения, в которых чередуется большое число одинаковых (или неодинаковых) атомных группировок, соединенных химическими связями в линейные цепи или пространственные сетки.

Исходное низкомолекулярное вещество, из которого получают полимер (сополимер), называют *мономером*. Многократно повторяющиеся в цепи полимера группировки называют *звеньями*, а большую молекулу, составленную из звеньев, – *макромолекулой*.

Полимеры, состоящие из одинаковых мономеров, называют гомополимерами или *полимерами*, а из разных мономеров – *сополимерами*.

Число повторяющихся звеньев характеризует **степень полимеризации** (сополимеризации). Молекулярная масса M_n полимера равна

произведению степени полимеризации (сополимеризации) n на молекулярную массу звена $M_{зв}$, то есть $M_n = n \cdot M_{зв}$.

Полимеры (сополимеры) имеют молекулярную массу от 5000 до сотен тысяч кислородных частиц. Вещества с молекулярной массой 500 5000 называют *олигомерами*.

Полимеры классифицируют по следующим признакам:

По происхождению полимеры делят на природные, искусственные и синтетические.

Природные полимеры получают в природе в ходе фото-, биосинтеза из простейших соединений (H_2O , CO_2 , NH_3), под действием ферментов и УФ-лучей. Они бывают *растительного* и *животного* происхождения. К природным (натуральным) относятся белки (коллаген, кератин, казеин и др.), целлюлоза (полисахариды), натуральный каучук.

Наиболее часто из волокнистых белков используют: коллаген – основная составляющая шкур животных, из которых изготавливают натуральную кожу, и кератин – это основа волоса животных.

Из полисахаридов наибольшее применение находит целлюлоза – основной компонент хлопчатника, льна, древесины и прочих веществ. Переработка целлюлозы позволяет получать из нее текстильные материалы и различные волокнистые наполнители для производства картонов и резин.

Натуральный каучук получают, в основном, переработкой молочного сока (латекса) каучуконосных растений (бразильской гевеи). Он является основным компонентом резин.

Искусственные полимеры получают в результате химической модификации природных полимеров (обычно обрабатывают природные полимеры кислотами, щелочами, ангидридами кислот, солями и другими реагентами). К ним относятся: ацетаты целлюлозы, нитраты целлюлозы (НЦ), ксантогенаты целлюлозы, метил-, этил-, карбоксиметилцеллюлоза и др.

Синтетические полимеры получают путем синтеза из низкомолекулярных соединений. К ним относятся: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС), полиакрилонитрил (ПАН), поливинилацетат (ПВА), поливиниловый спирт (ПВС) и др.

По химическому составу макромолекул:

– *органические* – содержат в главной цепи макромолекул атомы углерода **C**, кислорода **O**, азота **N** и серы **S**. В боковые группы кроме этих атомов могут входить атомы водорода **H** и галогенов **Hal**, непосредственно соединенные с атомами углерода **C** основной цепи, а также атомы других элементов, напрямую не связанные с атомами углерода **C** основной цепи;

– *неорганические* – это полимеры, макромолекулы которых имеют неорганические главные цепи и не содержат органических боковых

заместителей (например, вида – CH_3) (то есть главные цепи которых состоят только из атомов элементов III–VI группы, таких как B, Al, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Ti, S, Se, Te, O, углерод C без соединения с атомами водорода);

– *элементоорганические* – это полимеры, макромолекулы которых наряду с органическими группами (например, углеводородными группами $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}-$), содержат неорганические фрагменты.

В обувной промышленности, в основном, применяются органические полимеры.

По поведению при нагревании:

– *термопластичные*, размягчающиеся при нагревании и затвердевающие при охлаждении, структура макромолекул при этом остается неизменной (то есть меняющие свои свойства обратимо) – используются для производства большинства деталей низа обуви, а также покрытий ИК и СК, материалов для задников и подносков и др.;

– *термореактивные*, переходящие при нагревании необратимо в твердое состояние в результате сшивания макромолекул поперечными химическими связями с образованием трехмерной сетчатой структуры – в обувной промышленности используются, в основном, в качестве модифицирующих добавок (например, фенолформальдегидная смола).

По отношению к воде:

– *гидрофильные* – смачиваются водой, набухают и растворяются в ней (желатин, крахмал);

– *гидрофобные* – не смачиваются водой и не набухают в ней.

По форме макромолекул (при синтезе макромолекулы в пространстве могут образовывать различные геометрические формы):

– *линейные*, то есть без боковых ответвлений;

– *разветвленные*, то есть с боковыми ответвлениями;

– *сетчатые* – имеющие пространственную или трехмерную структуру, то есть построенные из цепей, соединенных поперечными химическими связями.

Взаимодействуя между собой, макромолекулы полимерного вещества могут агрегироваться в надмолекулярные образования: пачки, пластины, сферолиты, волокнистые структуры (фибриллы). Данные агрегаты могут иметь кристаллическое или аморфное строение.

По характеру надмолекулярной структуры:

– *кристаллические* – характеризуются упорядоченным трехмерным расположением макромолекул в объеме вещества;

– *аморфные* – характеризуются хаотичным расположением макромолекул друг относительно друга;

– *кристаллизующиеся* – способные при охлаждении и других воздействиях кристаллизоваться.

Большинство полимеров относятся к аморфно-кристаллическим веществам и содержат как кристаллические, так и аморфные зоны. Соотношение кристаллических и аморфных зон в объёме вещества определяют свойства полимера.

По величине молекулярной когезии:

- *каучукоподобные* (эластомеры) – характеризуются низкой энергией молекулярной когезии (5–10 кДж/моль);
- *волокнообразующие* – характеризуются высокой энергией молекулярной когезии (выше 20 кДж/моль);
- *пластики* (пластомеры) – характеризуются средней энергией молекулярной когезии.

Когезия – сцепление частиц (молекул, атомов) одного и того же однородного тела, обусловленное химической связью и силами межмолекулярного взаимодействия частиц, составляющих тело.

Силы когезии резко убывают с расстоянием, поэтому они незначительны в газах и наиболее велики в твердых телах. Когезия характеризует прочность тела и его способность противодействовать внешнему усилию.

По гибкости макромолекулярной цепи – способности макромолекулы изменять свою конфигурацию (форму) без разрушения химических связей, её образующих:

- *гибкоцепные*;
- *жесткоцепные*.

Гибкость цепи определяет все характерные особенности механических свойств полимеров: деформацию, прочность, жесткость и т. п.

Полимеры, имеющие одинаковый химический состав, могут иметь различную структуру (строение).

Материалы в зависимости от наличия и характера волокнистого наполнителя могут иметь следующее строение:

- *волокнистое* (кожи, текстильные материалы);
- *неволокнистое* (термопластичные полимерные материалы: резины, ПВХ, ТЭП и др.);
- *волокнисто-наполненное*.

В изделиях легкой промышленности наибольшее применение (от 50 до 90 %) нашли материалы волокнистых структур.

Волокнистые материалы целиком или преимущественно состоят из **волокон** – частиц удлиненной формы, промежутки между которыми заполнены воздухом у непропитанных материалов и природными или синтетическими смолами у пропитанных.

Непропитанные волокнистые материалы по виду исходного сырья можно подразделить на материалы из:

- а) растительных волокон (древесина, бумага, картон, хлопчатобу-

мажная пряжа и ткани и др.);

б) животных волокон (натуральный шелк, шерсть, кожа);

в) искусственных и синтетических органических волокон (ацетатный шелк, капрон и др.);

г) неорганических волокон (стеклянное волокно, асбест).

Преимуществами волокнистых материалов являются, как правило, невысокая стоимость, довольно большая механическая прочность, гибкость и удобство обработки, хорошие формовочные свойства, высокие гигиенические и теплозащитные свойства.

Отличительные особенности волокнистых материалов неорганического происхождения — высокая нагревостойкость и негорючесть.

Недостатки волокнистых материалов: невысокая электрическая прочность (более высокая, чем у массивных материалов того же состава), неоднородность механических свойств.

Расположение волокон в структуре волокнистых материалов может быть:

– *хаотическим* – нетканые текстильные материалы, кожи;

– *ориентированным* (волокнисто-сетчатая структура) – нити, ткани, трикотаж. Образование сетчатой (упорядоченной) структуры достигается благодаря природному строению или технологии производства материала.

Расположение структурных элементов и их ориентация относительно друг друга определяют свойства материалов. Преимущественная ориентация структурных элементов в одном направлении приводит к анизотропии (неравномерности) свойств материалов. Если структурные элементы материала ориентированы по разным направлениям равномерно, то такой материал имеет изотропные (равномерные) свойства.

Волокнисто-наполненные структуры имеют материалы, полученные в результате наполнения полимерной матрицы волокнами или текстильными нитями, и материалы, образовавшиеся путем заполнения материалов волокнистого или сетчатого строения полимером (однослойные ИК и СК, кожеподобные резины и др.). Материалы данного строения могут быть как монолитными, так и содержащими в объеме поры, что зависит от вида наполнителя (волокно, текстильная нить) и технологии изготовления.

В зависимости от наличия пор материалы могут иметь строение:

– *непористое* (монолитное);

– *пористое* с замкнутыми или сообщающимися порами;

– *монолитно-пористое* – часть объема материала имеет монолитное строение, а часть – пористое.

Монолитное строение имеют материалы, у которых отсутствуют поры.

Пора – промежуток между частицами вещества (макромолекулами и надмолекулярными образованиями) и структурными элементами материала (волокнами, пучками волокон, текстильными нитями и др.). Различают микропоры (диаметр менее 2 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), мезопоры (диаметр от 2 до 50 нм) и макропоры (диаметр более 50 нм).

Поры могут быть расположены в материале локально или распределены по всему объему материала, могут быть замкнутыми и сообщающимися между собой.

Наличие пор существенно влияет на газо- и паропроницаемость, прочность, деформируемость, теплопроводность материалов.

Важную роль играет характер пористости: распределение пор по диаметрам, их количество, конфигурация воздушных каналов (цилиндрические, конусные, открытые, закрытые и т. д.). Характер пористой структуры влияет на технологические и эксплуатационные свойства материалов.

Монолитные материалы имеют высокую плотность, прочность и износостойкость.

Пористые материалы, в отличие от монолитных, имеют меньшую прочность, но лучшие деформационные свойства, меньшую плотность и массу, лучшие амортизационные и теплоизоляционные свойства. Материалы с системой сообщающихся пор обладают высокими гигиеническими свойствами.

3 ВИДЫ И СПОСОБЫ ДЕЙСТВИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА МАТЕРИАЛЫ

3.1 Виды внешних воздействий на материалы.

Основная функция обуви – защита стопы человека от воздействия факторов окружающей среды. Таким образом, материалы в изделии непрерывно контактируют с внешней средой и телом человека. Данное взаимодействие влияет на строение и свойства материалов.

Различают следующие виды действий внешней среды на материалы:

- механические;
- климатические;
- биологические;
- специальные среды;
- ионизирующие и электромагнитные излучения.

К **механическим** относятся действия, в результате которых возникает *сила*. В результате действия силы материал *деформируется*, то есть изменяет исходные размеры и форму. Деформация материала зависит от химического состава и характеристик строения.

Действие на материал внешней силы может быть *статическим* и *динамическим*. Данное различие определяется скоростью действия на материал внешней силы. Если внешняя сила действует на материал со скоростью от 0 до 1 м/с, то действие считается статическим, а если со скоростью более 1 м/с, то динамическим.

При эксплуатации изделий материалы испытывают и те и другие виды силового действия. Например, если человек стоит на остановке или идёт со скоростью менее 1 м/с, то материалы в его обуви испытывают статическое действие. Но если человек побежал, то в этом случае скорость действия силы на материалы превышает 1 м/с и материалы испытывают уже динамическое воздействие.

Свойства материалов зависят от скорости действия силы. В зависимости от того, как изменяется сила (P) от времени (τ), динамическое действие внешней силы делят на: удар, вибрацию, линейное ускорение, акустический шум.

Удар – это действие внешней силы за малый промежуток времени. Данный вид воздействия испытывают материалы при раскрое деталей на прессах, а также при эксплуатации изделий. В наибольшей степени ударным воздействиям подвержены наружные детали низа обуви – каблук, подошва, а также носочная часть верха обуви.

Вибрация – механическое колебание материала (например, при действии на него силы, изменяющейся по синусоидальному закону). Частота действия внешней силы лежит в пределах от 0,1 до 20000 Гц, амплитуда колебания материала может достигать от 0,01 мм до десятков миллиметров. Чаще всего вибрационное действие внешней силы материалы испытывают при изготовлении изделий: раскрой материала, соединение материалов ниточным швом, виброформование, а также при ходьбе и беге человека.

Линейное ускорение в материалах возникает тогда, когда сила нарастает с постоянным ускорением. Например, при движении человека нагружение деталей низа обуви осуществляется весом человека посредством стопы с постоянным ускорением $g = 9,8 \text{ м/с}^2$.

Акустический шум – это действие на материалы изделия колебаний воздуха частотой от 125 до 10000 Гц при звуковом давлении 200 дБ и более. В зависимости от величины уровня звукового давления и площади изделия в материалах возникают колебания, как и при вибрационном воздействии. При совпадении собственной частоты колебания изделия с вынужденной частотой амплитуда колебания изделия возрастает в несколько раз (явление резонанса), что приводит к разрушению материалов, из которых он изготовлен. Например, разрыв парусов, разрушение подвесных мостов и т. п. В изделиях легкой промышленности акустический шум не оказывает существенного влияния на деформацию материалов, так как площадь изделия слишком мала.

В зависимости от направления приложения силы в материале возникают деформации: растяжение, сжатие, изгиб, кручение, срез, сдвиг, вдавливание (рисунок 3.1).

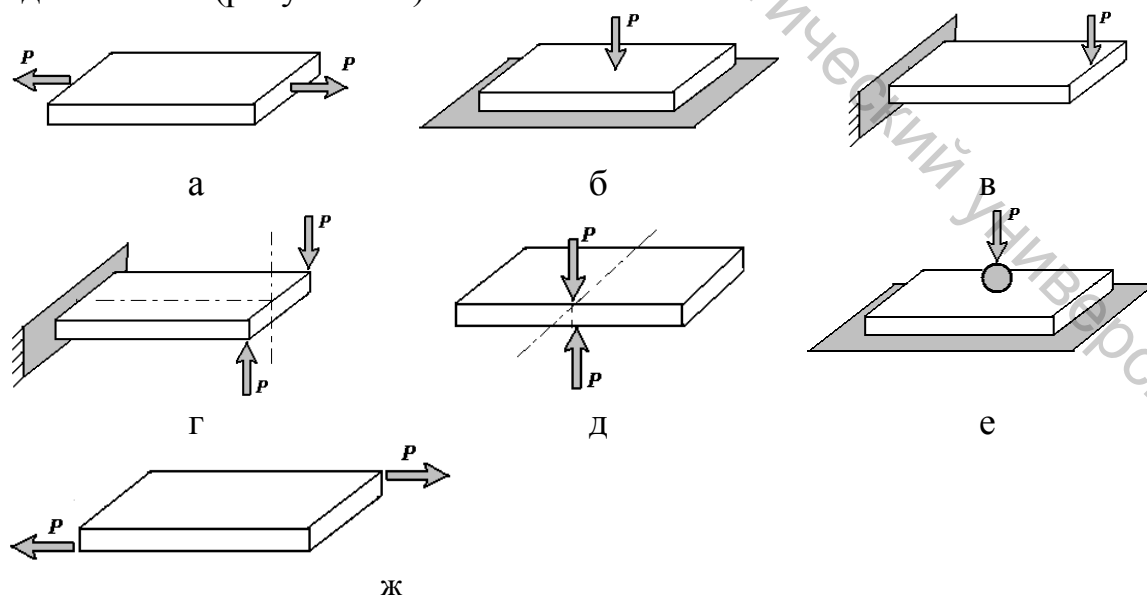


Рисунок 3.1 – Способы деформирования материала: а – растяжение, б – сжатие, в – изгиб, г – кручение, д – срез, е – вдавливание, ж – сдвиг

В материалах при производстве и, особенно, при эксплуатации изделий одновременно присутствует несколько видов деформаций: растяжение и сдвиг; изгиб и сжатие и т. д.

К **климатическим** воздействиям относят температуру, атмосферные осадки (дождь, снег, град), атмосферное давление, примеси в воздухе (газ, пыль, пар и т. д.), солнечное излучение (радиацию). Под действием этих факторов материалы могут изменять свои исходные свойства, что может негативно отразиться на качестве готового изделия.

Биологическое действие на материалы оказывают микроорганизмы, грибковые образования, насекомые, грызуны или продукты их жизнедеятельности. Этот вид воздействий встречается при хранении материалов и готовых изделий, также при эксплуатации.

К **специальным средам** относят: промышленные газы и пары; растворители, растворы кислот и щелочей, органические и минеральные масла и т. п.; низкие (менее -70°C) и высокие более 100°C) температуры; морскую воду и др. Данные виды воздействий на материал возможны при изготовлении и эксплуатации рядовой и, особенно, специальной одежды, обуви и кожгалантерейных изделий.

Ионизирующие и электромагнитные излучения: γ -излучение, α -излучение, электронное излучение, протонное излучение, рентгеновское излучение, электромагнитные волны. Материалы, применяемые для изготовления изделий легкой промышленности для γ -излучения, рентгеновских лучей и электромагнитных волн, являются проницаемыми. Остальные виды излучения материалы могут пропускать, отражать или задерживать. Эти свойства материалов зависят от их химического состава и строения.

Перечисленные выше виды воздействий могут действовать на материал изделия совместно и избирательно (когда один вид воздействия существенно превалирует над другими).

Факторы внешней среды могут действовать на материалы постоянно (сила гравитации, атмосферное давление) или периодически (выпадение осадков, солнечное излучение, давление стопы при опоре на внутренние детали обуви при ходьбе и беге, изгиб деталей одежды в коленных и локтевых суставах и др.).

При разработке и после изготовления материалов проводят их испытания, направленные на определение их строения и свойств при взаимодействии с различными факторами внешней среды. Проведение данных испытаний позволяет определить соответствие свойств материалов предъявляемым требованиям для конкретного вида изделия. Полученная информация о свойствах материалов позволяет разработать обоснованные рекомендации по рациональному выбору материалов на

соответствующие детали изделия, по выбору режимов обработки материала при производстве и условиям эксплуатации изделия.

3.2 Способы действия на материалы внешней среды и их характеристика

Полный цикл воздействия внешней силы на материалы включает три основные стадии:

I – нагрузка (действие внешней силы на материал);

II – разгрузка (последствие, когда внешняя сила прекращает свое действие на материал);

III – отдых, когда материал находится в покое.

В зависимости от полноты цикла воздействия внешней силы «действие – последствие – отдых» все способы действия внешней среды на материал условно делят на:

- полуцикловые;
- одноцикловые;
- многоцикловые.

Полуцикловое действие окружающей среды характеризуется тем, что внешняя среда действует на материал только один раз (рисунок 3.2 а). Действие внешней среды может быть постоянным или изменяться во времени по определенному закону. Время действия может быть кратким и продолжительным. При данном способе действия материал может разрушиться – сгореть, разорваться, раствориться и т. п., а может остаться целым и способным выполнять свои функции в изделии продолжительное время. Например, действие атмосферного давления на изделие постоянно, но материалы не разрушаются в течение всего гарантийного срока эксплуатации.

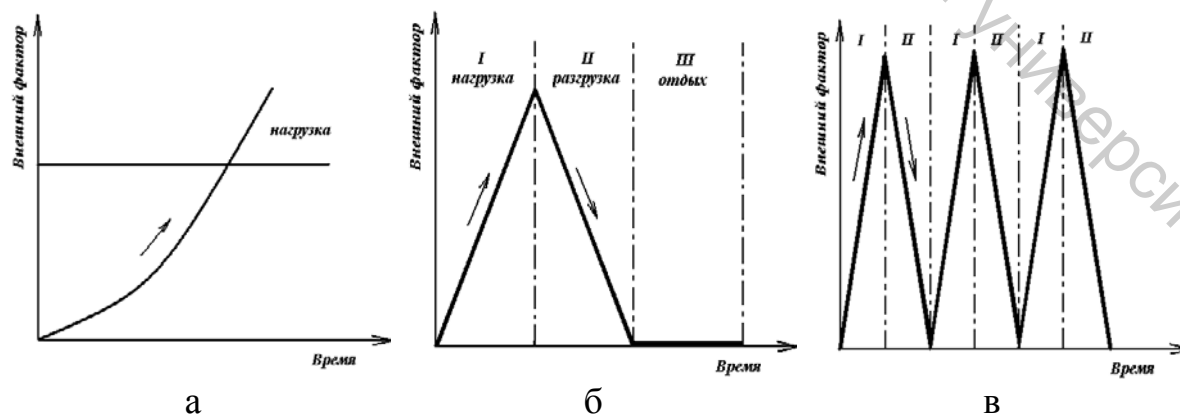


Рисунок 3.2 – Способы воздействия внешней силы на материал:
а – полуцикловое, б – одноцикловое, в – многоцикловое

При *одноцикловом* действии внешняя среда действует на материал по полному циклу в течение некоторого времени (рисунок 3.2 б). При этом материал не разрушается, хотя его строение и свойства могут изменяться.

При действии и последствии внешней силы материал переходит из «старого» равновесного состояния в «новое». Этот переход протекает во времени. Процесс, характеризующий переход материала из неравновесного в равновесное состояние (процесс установления термодинамического равновесия в материале), называется *релаксацией*.

Многократное повторение цикла «действие – последствие» внешнего фактора на материал без отдыха называется *многоцикловым* (рисунок 3.2 в).

Многоцикловое действие внешней среды приводит к разрушению материала (не мгновенному), причем время от начала воздействия до момента разрушения зависит от числа циклов и величины прикладываемой силы. Материалы в изделиях при движении человека испытывают именно многоцикловое действие внешней среды.

4 СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОЖИ

4.1 Физические свойства материалов

К *физическим* свойствам материалов относятся:

- геометрические характеристики материалов;
- масса;
- плотность и пористость;
- проницаемость;
- поглощение и отдача влаги и тепла;
- электрические, оптические, акустические свойства.

4.1.1 Геометрические характеристики материалов

К геометрическим характеристикам материалов относятся: толщина, ширина, длина и площадь.

Толщина. В производстве изделий из кожи используют материалы разной толщины – от 0,2 до 12 мм.

Для большинства деталей обуви толщина нормируется, поэтому важно, чтобы материал, из которого кроится деталь, имел соответствующую толщину, так как для большинства обувных материалов после их раскроя на детали выравнивание по толщине не производят.

От толщины материала зависят его прочность, жесткость, сопротивление истиранию, комплекс гигиенических свойств, теплозащитные свойства (для зимней обуви), масса изделия и т. п. В процессе изготовления изделия толщина материала под воздействием растягивающих или сжимающих усилий, тепла, влаги может изменяться.

Толщина **кожи** колеблется от 0,4 до 6 мм и зависит от вида, пола, возраста животного, способа обработки шкуры.

Для верха обуви с подкладкой используют кожи толщиной до 1,6 мм. Кожи толщиной от 1,6 до 2,8 мм применяют для верха бесподкладочной обуви. Жесткие кожи толщиной свыше 1,8 мм применяют для стелечно-каркасных деталей обуви.

Кожа очень не однородный по толщине материал – толщина кожи в различных топографических участках отличается. Наибольшая толщина отмечается в огузке (нижняя часть чепрака), наименьшая – в полах, лапах и пашинах. Это надо учитывать при раскрое деталей. Уменьшение толщины кожи по направлению от хребтовой линии к полам и от огузка к воротку называют *сбежистостью*.

Измерение толщины кож из шкур крупного рогатого скота (КРС) осуществляют в двух стандартных точках **Н** и **О**.

Точка **Н** характеризует изменчивость толщины кожи от линии хребта в сторону пол и расположена в нижней части чепрака на расстоянии:

– для кож для верха обуви – 75 мм от линии хребта и 150 мм от линии огузка;

– для жестких кож – 200 мм от линии хребта и 250 мм от линии огузка.

Точка **О** характеризует изменчивость толщины чепрака к воротку и располагается в верхней части чепрака.

Кож для верха обуви по толщине делят на группы – тонкие, средние и толстые, жесткие кожи – на категории (6 категорий).

Чтобы получить детали обуви требуемой толщины из такого неравномерного по толщине материала производят операцию выравнивания по толщине.

Толщина кожи зависит от метода дубления и вида отделки. Так, при двоении и строгании толщина уменьшается, а при введении наполнителей – увеличивается.

На толщину кожи влияет содержание в ней влаги: толщина кож комбинированных методов дубления при увлажнении увеличивается на 20 %, кож хромового дубления – на 5 %.

Толщина **текстильных материалов** составляет 0,2–4 мм и зависит от диаметра нитей, способа переплетения, плотности, вида отделки и других параметров.

В отличие от кожи толщина текстильных материалов практически неизменна на всех участках, поэтому операцию выравнивания по толщине для них не производят, так как нарушится структура материала. Следовательно, необходимо строго подбирать материалы по толщине в соответствии с назначением.

Искусственные кожи также равномерны по толщине и колеблются от 0,2 до 5,6 мм в зависимости от их целевого назначения.

Картон изготавливают толщиной от 1 до 4 мм. Картон каждой марки имеет определенную толщину и предназначен для изготовления конкретной детали обуви.

Резины выпускают толщиной от 3 до 80 мм. Резина каждой марки имеет несколько групп толщин.

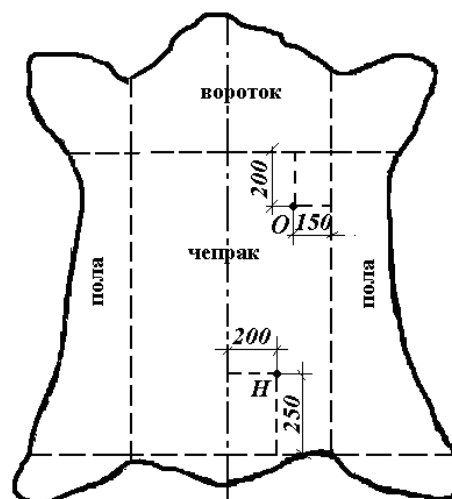


Рисунок 4.1 – Схема замера толщины натуральной кожи

Монолитные резины равномерные по толщине. Пористые резины могут иметь незначительные отклонения по толщине (в пределах до 1 мм), вследствие особенностей протекания техпроцессов изготовления.

Измерение толщины материалов в зависимости от их жесткости осуществляют:

- измерительными линейками,
- толщиномерами,
- микрометрами,
- штангенциркулями.

Наиболее часто для определения толщины материалов используют *толщиномеры*. Их подразделяют на *контактные* и *бесконтактные*.

Принцип измерения толщины контактным толщиномером состоит в помещении измеряемого образца между двумя площадками прибора, связанными с индикатором, показывающим на шкале измеренную толщину.

В зависимости от жесткости материалов применяются толщиномеры с площадками различного типа и разного давления, оказываемого на материал. Чем неравномернее толщина материала и его поверхность, тем меньше должна быть поверхность площадок. Чем меньше жесткость материала при сжатии, тем меньше должна быть сила сжатия.

Бесконтактное измерение толщины основано на радиоактивных, электрических и других принципах.

Ширина. Ширину определяют для материалов, изготавливаемых в виде рулонов или пластин. Ширина зависит от геометрических размеров оборудования, на котором изготавливают материал (ткацкий станок, пресс, каландр и т. п.)

От ширины материала зависит степень полезного использования площади, а часто и конструкция изделия.

Ширина тканей и искусственных кож колеблется от 70 до 180 см, резин – от 50 до 80 см, картона – от 80 до 240 см.

Длина. Измеряют длину пластин и рулонов материалов. Длина зависит от технических возможностей оборудования и массы полученного материала.

Площадь. Оценка площади производится лишь для кожи, так как остальные материалы имеют правильные геометрические размеры и при необходимости расчет их площади очень прост.

Площадь кожи зависит от размеров шкуры животного и в некоторой степени от метода зольения, дубления и механических операций ее производства (сушка, тяжка, разводка и др.). Для производства изделий из кожи обычно применяют кожи площадью от 20 до 400 дм².

4.1.2 Масса, плотность и пористость материалов

Масса. Массу материалов определяют разными методами в зависимости от их толщины.

Для тонких текстильных материалов и искусственных кож определяют поверхностную плотность (массу 1 м²), для картонов и резин – массу пластины, для формованных деталей – их массу.

Массу материала определяют непосредственным взвешиванием или расчетными методами.

Плотность и пористость.

Плотность является одной из важнейших характеристик структуры материала.

По способу определения плотности обувные материалы делят на две группы.

Первую группу составляют натуральные и искусственные кожи, резина, картон и тому подобные материалы, плотность которых определяется как отношение массы материала (m) к его объему (V)

$$\rho = \frac{m}{V} . \quad (4.1)$$

Ко второй группе относят ткани и трикотаж.

Для тканей плотность характеризуется числом нитей по основе и утку на длине 100 мм и колеблется от 100 до 600.

Плотность трикотажа определяют числом петель по горизонтали и вертикали на длине 50 мм.

Для характеристики текстильных материалов также используют понятия:

– **линейная плотность** – это отношение массы материала (m) к его длине (L):

$$\rho = \frac{m}{L} , \quad (4.2)$$

– **поверхностная плотность** – отношение массы материала (m) к его площади (S):

$$\rho = \frac{m}{S} . \quad (4.3)$$

По плотности материалы делят на *непористые* (монолитные) и *пористые*.

Для пористых материалов различают понятия истинной и кажущейся плотности.

Истинной плотностью называют отношение массы материала к объему его плотного вещества, то есть без объема пор:

$$\rho_{ист} = \frac{m}{V_{ист}}, \quad \text{г/см}^3. \quad (4.4)$$

Кажущейся плотностью называют отношение массы образца к его полному объему, включая объем пор

$$\rho_{каж} = \frac{m}{V_{каж}}, \quad \text{г/см}^3. \quad (4.5)$$

Кажущаяся плотность всегда ниже истинной

$$\rho_{каж} < \rho_{ист};$$

Кажущийся объем всегда больше истинного

$$V_{каж} > V_{ист}.$$

Для материалов правильной геометрической формы и неизменной толщины массу определяют взвешиванием, а объем – измерением геометрических размеров.

Кажущийся объем $V_{каж}$ образца массой m можно также определить погружая образец в волюметр со ртутью. Ртуть не проникает в поры образца, поэтому разница объемов ртути до и после погружения материала показывает объем образца с порами.

Истинный объем материала определяют, погружая его в жидкости, смачивающие материал, но не вызывающие набухания (то есть которые не впитываются в материал). Например, в керосин.

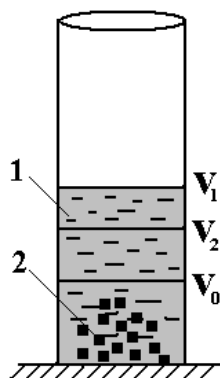


Рисунок 4.2 – Схема проведения испытания на пористость

$$V_{каж} = V_1 - V_0. \quad (4.6)$$

Образец выдерживают в керосине 30 мин, в течение которых керосин заполняет поры, не вызывая при этом набухания. По истечении этого времени снова фиксируют уровень керосина в пробирке – V_2 .

Разница объема керосина с образцом и без него показывает истинный объем материала

$$V_{ист} = V_2 - V_0. \quad (4.7)$$

Объем пор определяют как

$$V_{пор} = V_1 - V_2. \quad (4.8)$$

Пористость материалов определяется как

$$P = \frac{V_{пор}}{V_{каж}} \cdot 100 = \frac{V_{каж} - V_{ист}}{V_{каж}} \cdot 100, \% \quad (4.9)$$

Различают *открытую* и *закрытую* (замкнутую) пористость.

Открытую пористость составляют поры, капилляры, пустоты, сообщающиеся между собой и внешней поверхностью материала. Закрытая пористость обусловлена наличием пор, изолированных друг от друга и внешней поверхности, а также от системы открытых пор.

В натуральной коже преобладает открытая пористость, в искусственных материалах (резине и т. п.) – закрытая.

Поры также имеют различные диаметр, форму и расположение.

От степени пористости материала, характера распределения пор по радиусам и удельной поверхности пор зависят гигиенические и механические свойства материалов. При наличии только замкнутых пор материал не может обладать высокими гигиеническими свойствами.

Пористость кожи составляет 40–60 %. При этом крупные поры (макропоры) радиусом 10–20 мкм, образовавшиеся между пучками волокон, составляют около 45 % объема пор кожи. Более мелкие поры радиусом 0,06–2 мкм, занимают около 45 % объема пор. Объем микропор радиусом 0,03–0,06 мкм составляет около 10 %. У синтетических кож общая пористость составляет 65–70 %, однако их удельная поверхность в 4–6 раз меньше, чем у кожи, доля микропор радиусом 0,01–0,12 мкм не превышает 1 % объема пор, сквозных пор мало, поэтому гигиенические свойства искусственных кож хуже, чем у натуральных кож.

Методы определения пористости делят на 2 группы:

– Прямые методы – дают наиболее достоверные результаты. К ним относятся методы оптической и электронной микроскопии (сканирующая и просвечивающая).

– Косвенные методы: сорбционный, ртутной порометрии и т. д. В этих методах делают допущение, что поры имеют форму цилиндров и на этом основании рассчитывают их эквивалентный радиус.

Сущность сорбционного метода состоит в определении количества пара или газа (сорбата), сорбированного образцом материала при постоянной температуре и различном относительном давлении сорбата, построении изотерм адсорбции и расчета удельной поверхности пор, общей пористости, суммарного объема и среднего эквивалентного радиуса пор, дифференциальной кривой распределения пор по радиусам.

Метод ртутной порометрии основан на явлении капиллярной депрессии. Предварительно вакуумированный образец приводят в контакт с ртутью в дилатометре. Увеличивая давление на ртуть и измеряя её объем, получают зависимость объема вошедшей ртути в поры от прилагаемого давления.

4.1.3 Проницаемость материалов: показатели свойств и методы определения

Способность материала пропускать пары воды, воздух, газы, жидкости, пыль называется *проницаемостью*.

Для оценки проницаемости материалов применяют следующие показатели: паропроницаемость, воздухопроницаемость, водопроницаемость и водопроницаемость, которые являются важнейшими характеристиками гигиенических свойств материалов.

Паропроницаемость – это способность материала пропускать пар (чаще всего пары воды) через свою структуру.

Различают абсолютную и относительную паропроницаемость.

Абсолютная паропроницаемость определяется как количество пара, прошедшее через единицу площади в единицу времени

$$P = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad \frac{\text{мг}}{\text{см}^2 \cdot \text{час}}, \quad (4.10)$$

где Δm – масса паров воды, прошедших через материал, мг; S – площадь пробы материала, см^2 ; τ – время, час.

Степень паропроницаемости материалов зависит от:

- пористости, наличия сквозных капилляров;
- диаметра пор;
- уровня гидрофильности материала. Чем выше степень гидрофильности, тем выше паропроницаемость;
- толщины материала – чем больше толщина материала, тем меньше при прочих равных условиях паропроницаемость;
- наличия и структуры покрывной пленки – её наличие снижает паропроницаемость в 2–4 раза.

Для определения паропроницаемости натуральных и искусственных кож используют **метод стаканчика**, то есть измеряют потерю массы воды в стаканчике, верхняя часть которого плотно закрыта образцом, при наличии разной относительной влажности воздуха (различной упругости паров воды) по обе стороны образца.

Испытания проводят в изотермических и неизотермических условиях.

При изотермических испытаниях температура паровоздушной среды над и под пробой материала в течение опыта постоянны и равны $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

При неизотермических испытаниях температура паровоздушной среды над пробой материала меньше температуры паровоздушной среды под пробой материала, но в течение испытания разница температур

поддерживается постоянной. Второй метод в большей степени приближен к условиям эксплуатации материала в обуви.

Определение паропроницаемости при изотермических условиях осуществляется при помощи специальных металлических стаканчиков (рис. 4.3), состоящих из корпуса 1 и закручивающейся крышки 2, имеющей отверстие, равное внутреннему диаметру стаканчика. Высота стаканчиков h от основания до заплечиков, на которые укладывают образцы материалов, равна 45 мм, диаметр d – 36 мм, а диаметр образца D – 55 мм. Для испытания также применяют эксикатор, в который предварительно заливают серную кислоту, что позволяет обеспечить относительную влажность воздуха в эксикаторе $\varphi \approx 0 \%$, а под образцом (за счет испарения воды) $\varphi \approx 100 \%$.

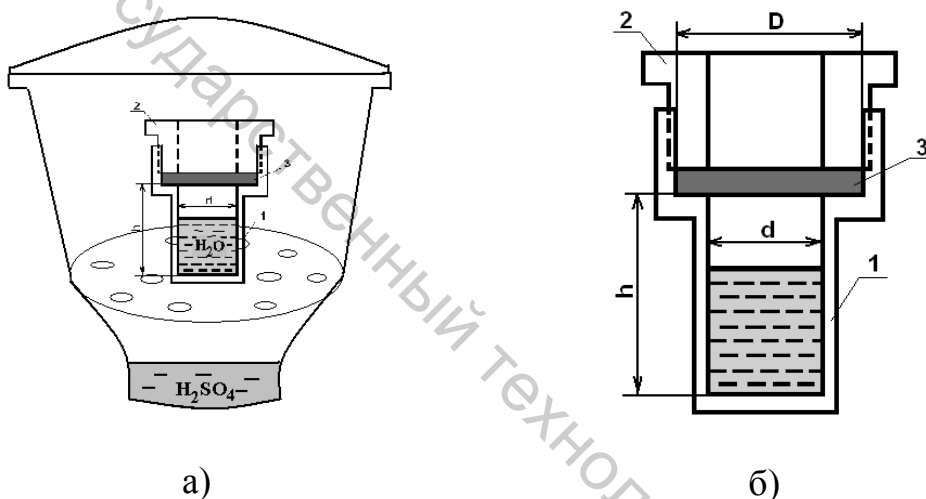


Рисунок 4.3 – Схема эксикатора (а) и стаканчика (б) для определения паропроницаемости кож

Для определения паропроницаемости в стаканчик заливают воду на высоту 30 мм от дна. Из кожи выкраивают образец диаметром 55 мм, кладут его в стаканчик бахтармянной стороной к воде и плотно закручивают крышку стаканчика. Подготовленный таким образом стаканчик с образцом помещают в эксикатор на 18 ч, затем вынимают из эксикатора и взвешивают, определяют массу m_1 , мг. Далее стаканчик снова помещают в эксикатор с серной кислотой на 6 ч. По истечении 6 ч стаканчик с образцом вынимают из эксикатора и вторично взвешивают, измеряя его массу m_2 , мг. Зная массу стаканчика с пробой материала и водой до и после пребывания в эксикаторе, определяют массу прошедшего через пробу материала пара:

$$\Delta m = m_1 - m_2. \quad (4.11)$$

По формуле (4.10) вычисляют паропроницаемость.

Паропроницаемость тканей определяют практически также, как и для натуральных кож на приборе УПВ-2. Структура ткани обеспечивает высокие показатели паропроницаемости.

Условиями, при которых протекает процесс паропроницаемости, являются:

- наличие градиента давления пара по толщине материала;
- материал должен иметь пористую разветвленную структуру по всему объему.

Паропроницаемость – это сложное физико-химическое явление, состоящее из трех процессов (этапов). В том случае, если материал гидрофильный и имеет разветвленную пористую структуру по объему, на первом этапе наблюдается процесс сорбции паров воды поверхностью материала из паровоздушной среды со 100%-й влажностью и образованием влаги адсорбции и абсорбции. По мере накопления влаги на поверхности структурных элементов в микрокапиллярах образуется капиллярная влага.

Образование капиллярной влаги характеризует начало второго этапа. Влага по микрокапиллярам, за счет сил капиллярного давления, начинает распространяться по объему и достигает противоположной поверхности материала.

На третьем этапе начинается процесс десорбции влаги с противоположной стороны материала, так как давление водяных паров на поверхности материала больше, чем в окружающей среде.

Таким образом при паропроницаемости протекают три процесса:

- сорбция паров влаги с одной стороны материала;
- перенос влаги по объему;
- десорбция паров воды с противоположной стороны материала.

Если материал имеет монолитную структуру, то паропроницаемость зависит от наличия в полимерном веществе материала гидроксильных групп. При отсутствии данных групп в макромолекулах полимерного вещества паропроницаемость материала равна нулю. У гидрофильных материалов, имеющих монолитную структуру, механизм переноса влаги с одной поверхности на другую будет происходить в три этапа, но диффузия влаги по толщине будет происходить за счет сил не капиллярного давления, а осмотического давления.

Паропроницаемость материалов в зависимости от вида и назначения колеблется в широких пределах:

Кожы натуральные	$2 \div 8$ мг/(см ² ·ч);
Ткани для верха обуви	$13 \div 16$ мг/(см ² ·ч);
Ткани для верха утепленной обуви	$6 \div 10$ мг/(см ² ·ч);
ИК для верха и подкладки	$1 \div 3$ мг/(см ² ·ч);
СК для верха и подкладки	$2,5 \div 9$ мг/(см ² ·ч).

Относительная паропроницаемость определяется по формуле

$$P_o = \frac{\Delta m}{\Delta m_o} \cdot 100, \% \quad (4.12)$$

где Δm – масса паров воды, прошедших через материал, мг; Δm_o – масса паров воды, испарившейся с открытой поверхности воды за аналогичное время, мг.

Для определения относительной паропроницаемости подготавливается контрольный стаканчик с водой без образца, взвешивается, ставится в эксикатор с концентрированной серной кислотой на 6 ч, где происходит испарение пара с открытой поверхности воды. По истечении 6 ч контрольный стаканчик достается из эксикатора и снова взвешивается. Определяется масса паров воды, испарившихся с открытой поверхности

$$\Delta m_o = m_3 - m_4, \quad (4.13)$$

где m_3 – масса контрольного стаканчика с водой до испытания, мг; m_4 – масса контрольного стаканчика с водой после испытания, мг.

Определяется значение относительной паропроницаемости исследуемого материала по формуле (4.12).

Относительная паропроницаемость составляет:

- для кож для верха подкладочной и бесподкладочной повседневной и детской обуви – 20 %, не менее;
- для ворсовых кож – 30 %, не менее;
- для плотных шерстяных тканей – 20–50 %.

При протекании процесса паропроницаемости гидрофильные материалы увеличивают свою массу, за счет сорбции влаги и образования влаги адсорбции и абсорбции. У гидрофобных материалов масса практически не изменяется. Поэтому наряду с показателем паропроницаемости определяют *пароёмкость*, характеризующую поглощённую влагу материалом в процессе паропроницаемости

$$P_g = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100, \% \quad (4.14)$$

где m_1 и m – масса материала после и до опыта, определенная при нормальных условиях, мг.

Наличие данного свойства у гидрофильных материалов позволяет обеспечить относительно высокие гигиенические свойства изделия даже в том случае, когда паропроницаемость равна нулю, например при нанесении на материал монолитного полимерного покрытия – лаковые кожи, искусственные кожи.

Воздухопроницаемость – это способность материала пропускать воздух через свою структуру.

Для определения воздухопроницаемости применяют приборы, принцип действия которых заключается в создании разницы давлений воздуха по обе стороны испытуемого образца в единицу времени: прибор ПВЗ (Федорова) – для натуральных кож, прибор ВПТМ-2 – для текстильных материалов. Во время испытания устанавливают объем проникшего сквозь образец воздуха за единицу времени

$$B_v = \frac{V}{S \cdot \tau}, \quad \frac{м^3}{м^2 \cdot час}, \quad (4.15)$$

где V – объем прошедшего воздуха, $м^3$; S – площадь пробы материала, $см^2$; τ – время, час.

Воздухопроницаемость зависит от:

- плотности и пористости материалов;
- количества связанных пор и их размеров. С увеличением числа сквозных пор и их размеров воздухопроницаемость растет;
- вида отделки лицевой стороны материала;
- вида сырья и способа его обработки. Процессы, вызывающие разделение волокнистой структуры кожи (золение, мягчение, пикелевание, тяжка) повышают её воздухопроницаемость. Процессы, вызывающие уплотнение и снижение пористости кожи (прокатка, наполнение, прессование, покрывное крашение), уменьшают её воздухопроницаемость;
- толщины. Увеличение толщины материала снижает воздухопроницаемость ввиду увеличения сил трения и инерции прохождению воздушному потоку структурными элементами материала;
- от влажности материалов, с увеличением которой воздухопроницаемость уменьшается ввиду заполнения пор водой.

Воздухопроницаемость монолитных материалов близка к нулю, а пористых – находится в следующих пределах:

Кожы натуральные	$0,005 \div 0,01 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с});$
Ткани	$0,05 \div 2 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с});$
ИК для верха и подкладки	$0,005 \div 0,02 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}).$

Материалы при эксплуатации изделий вступают во взаимодействие с водой. Способность материалов к пропусканию воды в условиях одностороннего соприкосновения с ней определяют показателями водопроницаемости и водопроницаемости.

Водопроницаемость характеризует способность влажного материала пропускать воду и определяется как объем воды, прошедший через единицу площади материала в единицу времени

$$B_n = \frac{V}{S \cdot \tau}, \quad \frac{\text{мл}}{\text{см}^2 \cdot \text{час}}. \quad (4.16)$$

Водопроницаемость характеризуется временем, необходимым для прохождения воды через материал

$$B_{nm} = \tau_1 - \tau_0, \quad (4.17)$$

где τ_0 и τ_1 – время начала и окончания испытания.

Отличительной особенностью является то, что при определении водопроницаемости пробы материалов испытываются в воздушно-сухом состоянии. Определение водопроницаемости осуществляется после выдерживания проб в воде в течение определенного времени с целью удаления воздуха из межструктурного пространства, который может заблокировать движение воды по капиллярам материала.

Основное влияние на водопроницаемость и водопроницаемость материалов оказывает их способность смачиваться водой, структура пористости (наличие сквозных пор).

Методы определения показателей водопроницаемости и водопроницаемости основаны на создании гидростатического давления на образец при одностороннем его увлажнении. Определение показателей может осуществляться:

1. *В статических условиях*, когда образец неподвижен (прибор ПВС-2) (рисунок 4.4).

Суть метода заключается в следующем: к образцу кожи через мерную трубку поступает вода. Длина трубки должна быть такой, чтобы создавалось давление в 1 метр водяного столба.

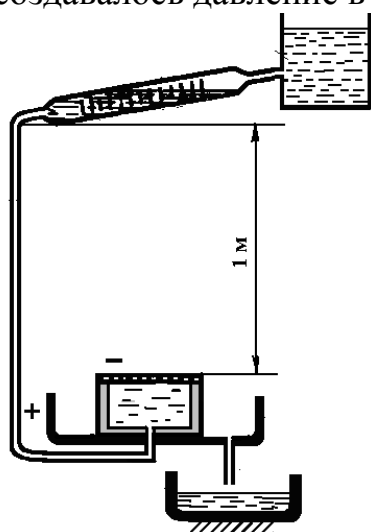


Рисунок 4.4 – Схема прибора для определения водопроницаемости

В процессе испытания замеряют количество воды, прошедшее через образец через определенные промежутки времени и определяют водопроницаемость.

Замеряют время, в течение которого вода появится на другой стороне образца (при этом срабатывает сигнал электросети) и определяют водопроницаемость.

Величина водопроницаемости зависит от того, какой стороной кожа соприкасается с водой. Если бахтармянной, то водопроницаемость будет выше. Обычно закладывают образец лицевой стороной вниз.

2. В динамических условиях, когда влага воздействует на образец, подвергающийся многократному растяжению и изгибу (прибор ПВД-2). Многократный изгиб ускоряет промокание и увеличивает водопроницаемость из-за появления микротрещин на лицевой стороне и разрежения структуры материала.

Водопроницаемость и водопродокаемость в динамических условиях нормируется только для термоустойчивой юфти ($V_{\text{пм}} = 30$ мин, не менее).

Пылепроницаемость

Обувь в процессе эксплуатации может подвергаться действию пыли, частицы которой могут оседать на поверхности или проникать внутрь материала и изделий. Пыль проникает сквозь материал через сквозные поры и удерживается в его структуре благодаря механическому сцеплению с поверхностью волокон и масложировыми веществами. Это ухудшает внешний вид материалов и показатели их гигиенических свойств (паропроницаемости, воздухопроницаемости).

Особенно важны эти свойства для текстильных материалов.

Степень поглощения пыли материалами зависит от:

– электризуемости пыли и материала.

При трении между собой мельчайшие частицы пыли (менее 50 мкм) способны приобретать электрический заряд. Заряженные частицы пыли притягиваются к поверхности материала при наличии на ней статического электричества;

– структуры и вида поверхности материала.

Материалы с рыхлой пористой структурой, состоящей из волокон с неровной поверхностью, обладают большей способностью захватывать и удерживать пыль, чем материалы плотной структуры с гладкой поверхностью. Наибольшей пылеемкостью обладают шерстяные и х/б ткани. Добавление в них лавсановых волокон уменьшает пылеемкость.

Для оценки способности материала взаимодействовать с пылью используют следующие характеристики:

– Абсолютная пылепроницаемость, $P_{\text{п}}$, г/(см²с)

$$P = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (4.18)$$

где Δm – масса пыли, прошедшей через материал, мг; S – площадь пробы материала, см²; τ – время, с;

– Относительная пылепроницаемость, $P_{\text{п.о}}$, %, – показывает отношение количества пыли Δm , прошедшей через материал, к количеству пыли m_0 , взятой для испытания

$$P_{n.o} = \frac{\Delta m}{m_0} \cdot 100. \quad (4.19)$$

– **Пылеемкость** – способность материала воспринимать и удерживать пыль. Характеризуется отношением количества пыли m_2 , поглощенной материалом, к количеству пыли m_0 , взятой для испытания

$$P_{\varepsilon} = \frac{\Delta m_2}{m_0} \cdot 100. \quad (4.20)$$

Показатели пылепроницаемости и пылеемкости для натуральных кож не нормируют. Для тканей они составляют: $P_{n.o} \approx 0,6-1,6 \%$, $P_{\varepsilon} \approx 19-28 \%$.

Определяются пылепроницаемость и пылеемкость путем затягивания через материал с помощью пылесоса навески пыли, имеющей определенный состав и размер частиц. Количество пыли, прошедшей через материал и осевшей на нем, устанавливают взвешиванием.

Другой метод состоит в измерении убыли пыли, находящейся в мешочках из испытываемого материала, при ударном воздействии на эти мешочки.

4.1.4 Поглощение и отдача влаги: показатели свойств и методы определения

В процессе производства и эксплуатации изделий из кожи часто возникает контакт деталей или всего изделия с влагой. Эти воздействия могут:

а) существенно изменять механические (прочностные, деформационные) и физические (теплозащитные, оптические, электростатические и др.) свойства материалов.

Например, увлажнение кожаных деталей значительно улучшает их формовочные свойства и формоустойчивость. Воздействие влаги на картонные стельки может привести к их быстрому разрушению;

б) обеспечивать хороший микроклимат внутриобувного пространства, в результате способности материалов впитывать излишнюю влагу в жидкой и парообразной фазе и отводить её от стопы, а также отдавать поглощенную ими влагу в процессе сушки.

По способности взаимодействовать с влагой материалы делят на:

- *гидрофильные* – взаимодействующие с влагой;
- *гидрофобные* – не взаимодействующие с влагой.

Кожевенные материалы и большинство текстильных материалов (за исключением материалов из синтетических волокон) хорошо впитывают влагу, выделяемую стопой или руками человека, и отдают её во внешнюю среду. Однако при этом текстильные материалы обладают плохими влагозащитными свойствами.

Большинство искусственных материалов почти не обладают способностью поглощать и отдавать влагу. Но зато являются хорошим изолятором от проникновения влаги внутрь изделия.

Критерием смачивания материала водой, по которому можно оценивать способность материала взаимодействовать с влагой, является *равновесный краевой угол* φ – это угол между опорной поверхностью и касательной к плоскости жидкости (определяется со стороны жидкости).

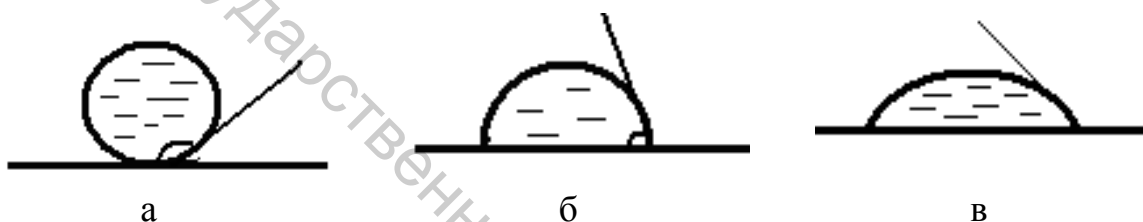


Рисунок 4.5 – Равновесный краевой угол: а – для гидрофобных материалов, б – материалов, ограниченно смачиваемых водой, в – гидрофильных материалов

Если $90 < \varphi < 180$ (рис. 4.5 а), то поверхность материала практически не смачивается, то есть материал не взаимодействует с водой и является гидрофобным.

При $0 < \varphi < 90$ (рис. 4.5 б) наблюдается ограниченное смачивание материала водой.

При $\varphi = 0$ (рис. 4.5 в) материал считается абсолютно гидрофильным.

Процесс, характеризующий способность материала поглощать влагу, называют *сорбцией*, а отдавать влагу – *десорбцией*.

Процесс сорбции может проходить по двум механизмам:

1) тело может поглощать вещества только поверхностью – *адсорбировать*.

Адсорбционная связь (влага гидротации) образуется за счет взаимодействия молекул воды из паровоздушной фазы с поверхностью полимерного вещества. Данное взаимодействие осуществляется гидроксильными группами, расположенными на поверхности полимера, которые способны притянуть и удержать молекулу воды. Адсорбция паров воды на поверхность протекает быстро, в течение нескольких секунд, и сопровождается выделением тепла;

2) молекулы сорбирующегося вещества проникают внутрь твердого тела – *абсорбируются*.

Сорбируемая на поверхности вода образует мономолекулярный слой, который за счет сил осмотического давления и диффузии проникает в структуру полимерного вещества и химически взаимодействует с гидроксильными группами молекул полимера, образуя влагу абсорбции. Такую влагу называют осмотически связанной. Поглощение жидкости в данном случае не сопровождается тепловым эффектом, но вызывает увеличение объема.

В большинстве случаев одновременно протекают оба процесса.

В обуви материал играет роль перегородки (стенки), отделяющей пространство около тела человека от окружающей воздушной среды. Так как парциальное давление влаги у тела человека обычно больше, чем в окружающей среде, то влага сорбируется одной из сторон материала (прилегающей к телу) и десорбируется с другой.

При длительном нахождении образца материала во влажном воздухе с постоянными температурой и относительной влажностью, масса влаги, содержащейся в образце, станет неизменной – *равновесной*.

Если предварительно высушенный образец материала помещают последовательно в среду с повышающимся относительным давлением водяного пара, то возникает сорбция водяного пара, если увлажненный образец помещают последовательно в среду с уменьшающимся относительным давлением водяного пара, то десорбция.

Зависимость между равновесным влагосодержанием материала и влажностью воздуха при определенных постоянных значениях температуры называется **изотермой сорбции** или **десорбции**.

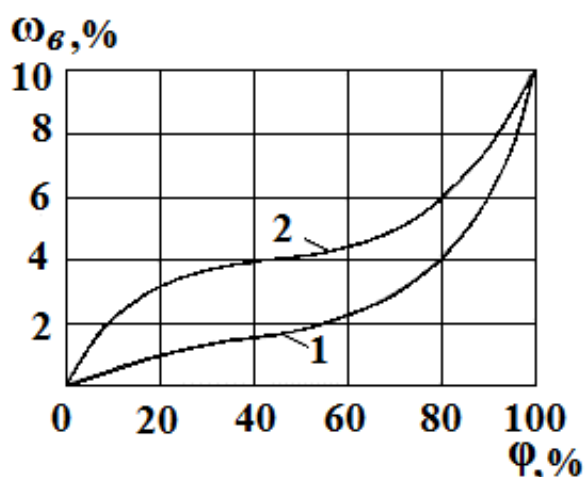


Рисунок 4.6 – Изотермы сорбции и десорбции материала: 1 – изотерма сорбции; 2 – изотерма десорбции

Для подавляющего числа обувных материалов изотермы сорбции и десорбции:

- 1) характеризуются S-образными кривыми;
- 2) не совпадают. При этом образуется петля гистерезиса.

Изотермы сорбции располагаются ниже, чем изотермы десорбции и равновесное влагосодержание при одинаковом значении относительной влажности воздуха при десорбции влаги больше, чем при сорбции влаги.

Это связано с тем, что при десорбции удаление влаги из материала начинается с верхних слоев и заканчивается средним слоем. Для перехода абсорбированной влаги на поверхность материала требуется время, поэтому процесс сушки более длительный, чем увлажнения.

Причины гистерезиса заключаются также в том, что в капиллярно-пористых материалах в капиллярах содержится воздух. Это уменьшает смачиваемость капилляров при сорбции влаги. Поэтому если предварительно выдержать сухой материал в глубоком вакууме перед сорбцией, то площадь гистерезиса уменьшается или исчезает совсем, и кривая сорбции приближается или совпадает с кривой десорбции.

При сорбции масса материала увеличивается, при десорбции – уменьшается.

Сорбция зависит от:

- строения и химического состава материала;
- физико-химических характеристик материала;
- от параметров окружающей среды (влажность воздуха, температура и пр.).

Экспериментально, изотермы сорбции и десорбции могут определяться следующими методами:

1. Эксикаторный, при котором образец материала приобретает равновесную влажность, находясь в эксикаторе над раствором серной кислоты или соли определенной концентрации.

Для этого готовят десять эксикаторов с разной влажностью воздуха в них (от 0 до 100 %). В первый эксикатор наливают концентрированную серную кислоту, устанавливается относительная влажность воздуха 0 %. Во второй эксикатор заливают разбавленную серную кислоту, при этом влажность воздуха увеличивается до 10 %. Так постепенно уменьшая концентрацию кислоты, увеличивают влажность воздуха в последующих эксикаторах. В последний эксикатор заливают чистую воду, относительная влажность воздуха устанавливается 100 %. Образец помещают в бюкс, который ставят и выдерживают последовательно в каждом эксикаторе определенное время. Вес образца будет постепенно увеличиваться в результате поглощения им влаги из воздуха. По результатам испытания строят кривую сорбции.

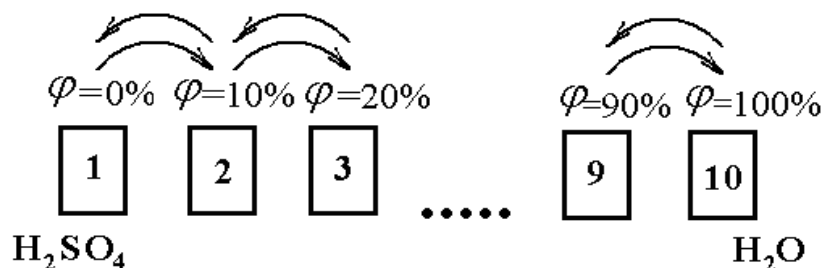


Рисунок 4.7 – Схема определения сорбции эксикаторным методом

2. Динамический, при котором образец материала приобретает равновесную влажность, находясь в потоке воздуха заданной температуры и влажности.

3. Вакуумный, при котором образец материала приобретает равновесную влажность, находясь в вакуумированном сосуде, где поддерживается заданное давление водяного пара.

Для оценки способности материалов взаимодействовать с влагой применяются следующие показатели: влажность, гигроскопичность, намокаемость, влагоемкость, влагоотдача и др.

Влажность, W , % – характеризует способность материала сорбировать влагу из паровоздушной среды (показывает, какую часть массы материала составляет влага, содержащаяся в нем при фактической влажности воздуха)

$$W = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100, \quad (4.21)$$

где m – масса образца при фактической влажности воздуха, г; m_0 – масса абсолютно сухого образца (не содержащего сорбированной из воздуха влаги), г.

Количество влаги, поглощенное материалом, в ряде случаев выражают также по отношению к массе материала, содержащего влагу. Этот показатель в кожевенной промышленности называют относительной влажностью материала.

При нормальных условиях влажность натуральных кож составляет 12–18 %, ИК – 1–6 %, х/б тканей – 6 %, шерстяных тканей – 16 %, синтетических тканей – 0,7–4 %, картонов – 4–9 %.

Гигроскопичность, Γ , % называют способность материала поглощать пары воды из окружающего воздуха с относительной влажностью $\varphi \approx 100$ % в течение определенного времени

$$\Gamma = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100, \quad (4.22)$$

где m_1 – масса пробы материала после пребывания в паровоздушной среде влажностью $\varphi \approx 100$ % в течение 16 или 2 часов, г.

Гигроскопичность колеблется в пределах: кожи – 15–25 %, ткани – 1–15 %, картона – 3–5 %.

Намокаемость, H , % – характеризует способность материала взаимодействовать с влагой в жидкой фазе в течение определенного времени и определяется количеством влаги, поглощенной материалом при его полном погружении в воду

$$H = \frac{m_2 - m}{m} \cdot 100, \quad (4.23)$$

где m_2 – масса пробы материала после замачивания в воде, г.

Намокаемость при двухчасовом нахождении в воде составляет для кож – 30–40 %, при 24-часовом – 20–65 %, для картонов не более 30–55 %, для тканей за 1 час – 40–400 %.

Влагоемкость, B , % – характеризует полное влагосодержание материала. Определяется как отношение количества влаги, г, установившееся в материале после намокания в воде в течение 2 или 24 часов к абсолютно сухой массе материала, выраженное в процентах

$$B_{\varepsilon} = \frac{m_2 - m_0}{m_0} \cdot 100. \quad (4.24)$$

Таким образом при расчете намокаемости учитывается только влага, поглощенная материалом при погружении его в воду, а при расчете влагоемкости – вся влага, которая установилась в образце после пребывания в воде (влага из окружающей среды + влага из воды).

$$B_{\varepsilon} > H$$

Влагоотдача, B_0 , % характеризует десорбционную способность материала и определяется количеством влаги, отданной в среду с пониженной влажностью воздуха материалом, имевшим гигроскопическую влажность.

Влажность, гигроскопичность, намокаемость и влагоемкость материалов зависят:

- от наличия в полимерном веществе материала гидроксильных групп;
- присутствия в материале вводимых гидрофобных (жирующих) веществ.

Например, введение в кожу жирующих веществ снижает сорбционные свойства материала, так как жирующие вещества частично блокируют гидроксильные группы, расположенные на поверхности коллагена. Гигроскопичность кож хромового метода дубления выше, чем таннидного или синтанового дубления, так как при последних методах в дерму вводится значительное количество органических наполнителей, снижающих общую пористость материала и блокирующих гидрофильные группы коллагена;

- пористости материала. Чем меньше пористость материала, тем меньше эти показатели.

Набухаемость, N , % – характеризует изменение линейных размеров, площадных и объемных размеров материала при взаимодействии с водой в течение определенного времени

$$N = \frac{h_1 - h}{h} \cdot 100. \quad (4.25)$$

Усадка, Y , % – характеризует изменение линейных размеров, площадных и объемных размеров материала после взаимодействия с водой в течение определенного времени и сушки

$$y = \frac{S - S_2}{S} \cdot 100, \quad (4.26)$$

где h (или S , V) – толщина (площадь, объем) материала до взаимодействия с водой; h_1 (или S_1 , V_1) – толщина (площадь, объем) материала после взаимодействия с водой в течение 2, 4 или 24 часов; h_2 (или S_2 , V_2 , l_2 , b_2) – толщина (площадь, объем, длина, ширина) материала после взаимодействия с водой и сушки до исходной массы.

Усадка материалов связана с тем, что при взаимодействии материала с водой снижаются силы связи между структурными элементами (макромолекулами), в т. ч. силы трения. Это приводит к уменьшению внутренних напряжений в структурных элементах материала, в результате чего они изменяют исходное положение в объеме материала. Удаление влаги из материала при сушке приводит к восстановлению сил связи между макромолекулами материала и образованию новых связей между структурными элементами в объеме материала, которые фиксируют изменение геометрических размеров материала.

Как правило, изменение линейных размеров гидрофильных материалов при взаимодействии их с влагой, отрицательно сказывается на проведении технологических операций при производстве, хранении и эксплуатации изделий.

4.1.5 Теплофизические свойства материалов, методы и средства их определения

При изготовлении материалов и изделий полуфабрикаты и материалы подвергаются тепловому воздействию при проведении операций сушки, влажно-тепловой обработки, прессования и т. п. Эффективность выполнения той или иной операции зависит от *теплофизических* свойств материалов.

Кроме того, при эксплуатации изделий теплообмен между телом человека и окружающей средой должен протекать таким образом, чтобы температура воздуха во внутриобувном пространстве находилась в пределах 20...25 °С. Этот температурный интервал гарантирует комфортные условия носки обуви. Увеличение или уменьшение температуры приводит к перегреву или переохлаждению тела человека.

К показателям, характеризующим теплофизические свойства материалов, относятся:

Теплопроводность, λ , Вт/(м·град), показывает, какое количество тепла прошло через 1 м² площади материала толщиной в 1 м за 1 с при перепаде температур в 1 градус

$$\lambda = \frac{Q \cdot \delta}{S \cdot \tau \cdot (T_1 - T_2)}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{град}}, \quad (4.27)$$

где Q – количество теплоты, Дж; δ – толщина материала; T_1, T_2 – температуры по разные стороны материала, °С; τ – время, с.

Теплопроводные свойства обувных материалов обуславливаются в основном двумя факторами:

- пористостью материала;
- толщиной материала.

Чем больше объем пор в коже, тем более выражена ее теплоизоляционная способность. Свойства плотного вещества материала оказывают менее значительное влияние на его теплопроводность.

Большое влияние на теплопроводные свойства кожевенных материалов оказывает их влажность. Намокание приводит к вытеснению воздуха из пустот и капилляров кожи и заполнению их водой, в результате чего их теплопроводность возрастает более чем в 2 раза.

Тепловое сопротивление, R , м²·град/Вт – показатель, характеризующий способность материала препятствовать прохождению тепловой энергии. Он определяет теплозащитные свойства материалов и определяется по формуле

$$R = \frac{\delta}{\lambda}. \quad (4.28)$$

Чем выше тепловое сопротивление, тем лучше теплозащитные свойства материала. Чем больше пористость, тем выше термическое сопротивление.

Для определения скорости прохождения тепловой энергии через материал применяется показатель **температуропроводности** a , м²/с

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c}, \quad (4.29)$$

где ρ – средняя плотность материала; c – удельная теплоемкость материала.

Удельная теплоемкость, c , показывает, какое количество тепла необходимо сообщить 1 кг материала для увеличения его температуры на 1 градус

$$c = \frac{Q}{m \cdot (T_1 - T_2)}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}, \quad (4.30)$$

Знание удельной теплоемкости материала позволяет определить, сколько надо затратить (отобрать) энергии, чтобы повысить (понизить) температуру материала до требуемых значений. Это необходимо при расчете энергии нагревателей в сушильных камерах, установках по активированию клеевой пленки на затяжной кромке и т. д.

Методы определения показателей теплофизических свойств делятся на две группы: *стационарной* теплопроводности (T и Q не зависят от времени) и *нестационарной* (мгновенного источника теплоты) теплопроводности (T и Q зависят от времени).

Для оценки стойкости материалов к действию повышенных температур определяют показатели:

Теплостойкость – характеризуют максимальной температурой, при которой изменения свойств материала носят обратимый характер.

Термостойкость – температура, при которой начинается термический распад материала, то есть свойства материала изменяются необратимо.

При нагревании полимерных материалов увеличивается подвижность атомов и молекул за счет поглощения тепловой энергии. Это сопровождается снижением прочности и повышением деформируемости материала. При значительном повышении температуры может произойти химическая деструкция полимера и необратимое изменение его свойств.

На тепло- и термостойкость в наибольшей степени влияет энергия связи между атомами в главной цепи:

- наиболее устойчива к действию тепла углеродная связь;
- наличие водорода в молекуле полимера резко снижает энергию связи;
- неразветвленные полимеры, особенно стереорегулярные, более термостойки, чем разветвленные;
- при наличии в составе полимера кислорода его термостойкость невелика.

Основными характеристиками термостойкости натуральных кож являются температура сваривания и гигротермическая устойчивость.

Температурой сваривания называют температуру, при которой начинается резкая усадка образца в результате укорочения коллагеновых волокон из-за разрыва связи между цепями под действием интенсивных колебательных движений. Этот процесс сопровождается существенным снижением прочности кожи и носит необратимый характер.

Температура сваривания кожи зависит:

– от вида и качества проведения операции дубления. Наибольшей устойчивостью к нагреванию характеризуются кожи минерального дубления солями хрома ($t_{св} \approx 115 \text{ }^{\circ}\text{C}$), алюминия ($t_{св} \approx 130 \text{ }^{\circ}\text{C}$), циркония ($t_{св} \approx 115 \text{ }^{\circ}\text{C}$), титана ($t_{св} \approx 190 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Температура сваривания кожи таннидного дубления составляет $70 \dots 85 \text{ }^{\circ}\text{C}$, жирового – $65 \dots 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Некачественное выполнение операции дубления приводит к образованию недостаточного количества дополнительных химических связей, соответственно разрушаться такая молекула будет при более низкой температуре;

– от влажности кожи. С увеличением влажности температура сваривания снижается вследствие гидратации макромолекул коллагена, что приводит к увеличению расстояния между его структурными элементами и ослаблению силы химических связей между ними.

Показатель температуры сваривания необходим для определения максимально возможной температуры обработки, например, при горячей вулканизации, дублировании деталей верха межподкладкой, влажно-тепловой обработке и термофиксации формы обуви, горячем формовании следа и др.

Гигротермическая устойчивость характеризует способность влажной кожи сохранять прочность при воздействии высоких температур, но ниже температуры сваривания.

Гигротермическую устойчивость определяют как отношение пределов прочности при растяжении кожи после нагревания в увлажненном состоянии при температуре $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и кожи, увлажненной при нормальных условиях.

4.1.6 Электризуемость и электропроводность материалов

В процессе эксплуатации изделий из кожи происходит трение стопы о стельку и подкладку, подошвы о грунт, сумок и рюкзаков об одежду, что вызывает образование и накопление на трущихся телах зарядов статического электричества. Способность материалов к образованию и накоплению на его поверхности зарядов статического электри-

чества называют **электризуемостью**.

По знаку накапливаемые заряды могут быть положительными (+) и отрицательными (-). Накопленный на поверхности материала (+) заряд отрицательно действует на организм человека, а (-) заряд оказывает благоприятное воздействие. Знак образующегося на поверхности заряда зависит от химического состава материала. Натуральные материалы (лен, хлопок, мех и др.) при трении о кожу заряжаются положительно, синтетические гидрофобные материалы (ПВХ, полиуретан, полиэтилен и др.) – отрицательно. При трении однородных материалов заряд на поверхности не образуется.

Способность материала накапливать электростатические заряды характеризуют *поверхностной плотностью заряда*, которая определяется по формуле

$$\sigma_p = q / S, \quad (4.31)$$

где q – величина заряда, Кл; S – площадь поверхности материала, m^2 .

При трении материалов количество электрических зарядов на поверхности вначале резко возрастает, а по истечении 10 с не увеличивается, достигая насыщения.

После электризации материалов плотность электрических зарядов медленно падает, то есть происходит их стекание (рассеивание) с поверхности материала. Способность материалов проводить электрический ток, то есть отводить заряды с поверхности деталей, называют **электропроводностью**.

Способность материала к рассеянию зарядов характеризуется удельным поверхностным и объемным электрическим сопротивлением.

Удельное объемное электрическое сопротивление p_v характеризуется отношением напряженности электрического поля к плотности тока, проходящего через объем образца полимерного диэлектрика.

В стационарном электрическом поле величина p_v определяется количеством свободных заряженных частиц в единице объема, строением полимера и температурой и выражается в Ом·м.

По величине удельного объемного электрического сопротивления все твердые тела подразделяются на три группы: диэлектрики, полупроводники и проводники. Все обувные материалы (кроме металлов) являются диэлектриками.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление p_s представляет собой отношение напряженности электрического поля к плотности тока, проходящего по поверхности образца и выражается в Ом. Величина p_s зависит от состояния поверхности материала, наличия на ней примесей.

Принято считать, что предельно допустимым удельным поверхностным электрическим сопротивлением является 10^{12} Ом. У материалов с более высоким значением показателя стекание электрических зарядов очень длительно. Оно может быть ускорено введением в систему материалов с низким электрическим сопротивлением, которые в обуви следует располагать в контакте со стопой. Они экранируют заряды и способствуют их быстрому стеканию.

На скорость стекания зарядов существенную роль оказывает способность материалов сорбировать влагу из окружающей среды. При повышении влажности воздуха происходит уменьшение плотности электрического заряда на поверхности материалов, причем наиболее интенсивно процесс стекания зарядов наблюдается у гидрофильных материалов. Это связано с тем, что на поверхности структурных элементов материала имеется значительное количество химических веществ (солей), которые, взаимодействуя с водой, образуют электролиты, являющиеся хорошими проводниками. Образование такого токопроводящего слоя резко увеличивает стекание электрических зарядов.

Для снижения электризуемости материалов, особенно изготовленных из синтетических полимеров, которые плохо взаимодействуют с водой, их при производстве обрабатывают поверхностно-активными веществами – антистатиками. Антистатики хорошо взаимодействуют с парами воды, образуя на поверхности структурных элементов материала токопроводящий слой, ускоряя тем самым процесс стекания электрических зарядов.

4.1.7 Оптические свойства материалов

Оптические свойства полимеров характеризуют взаимодействие полимера с электромагнитным излучением оптического диапазона.

Свет, отраженный от поверхности материала и попавший в поле зрения глаза, вызывает ощущение цвета, блеска, прозрачности и т. п.

Оптические свойства играют важную роль в эстетической оценке материалов, а также в передаче теплового потока.

При попадании на материал световой поток дробится на отраженный и поглощенный, который в свою очередь состоит из диффузионно рассеиваемого и пропущенного. Доля каждой составляющей общего светового потока зависит от характера поверхности (зеркальная, шероховатая) и структуры (пористости, вида переплетения) материала.

К оптическим свойствам полимеров относятся: прозрачность, преломление, отражение, поглощение, рассеяние, цветность и др.

Прозрачность показывает, какая доля падающего на поверхность полимера светового потока проходит без изменения направления через слой определенной толщины.

Прозрачность одновременно характеризует как поглощение, так и рассеяние света. Следует отличать прозрачность от пропускания света вообще, так как вещество может быть непрозрачным, но в то же время пропускать свет. Максимальная прозрачность полимеров в видимом диапазоне спектра составляет 92–94 %.

Количественной характеристикой прозрачности является *коэффициент светопропускания (поглощения света)* – отношение потока излучения, вышедшего из слоя полимера, к потоку, падающему на его поверхность

$$a = (I_0 - I) / I_0 = 1 - I / I_0, \quad (4.32)$$

где I_0 и I – интенсивность света, упавшего на материал и прошедшего через материал.

Если $I \approx I_0$, то материал прозрачен, так как $a \approx 0$. Если $I < I_0$, то материал может быть полупрозрачным или не прозрачным. Это будет зависеть как от химического состава материала, так и строения.

Преломление света – это изменение направления падающего светового потока при прохождении через слой полимера. Это преломление света (рефракция), обусловленное различной скоростью распространения света в разных средах, характеризуется *показателем преломления*.

Отражение света – это изменение направления падающего луча на границе раздела между полимером и средой, внешней по отношению к нему.

Коэффициент преломления материала на границе раздела двух сред (рис. 4.8 а) равен

$$n = \sin \alpha / \sin \beta. \quad (4.33)$$

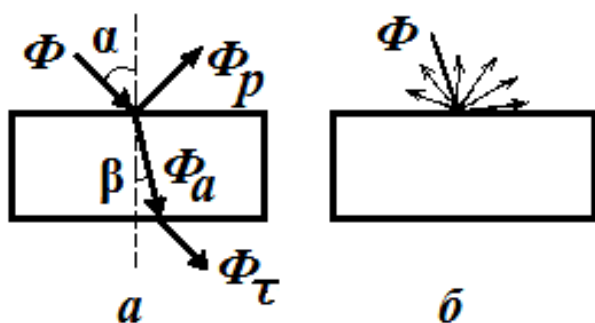


Рисунок 4.8 – Ход световых лучей в прозрачном теле (а), диффузное отражение света (б)

Коэффициент преломления зависит от химического состава материала и его строения и от длины волны падающего светового потока.

Если поверхность материала будет шероховатой, то зеркального отражения светового потока от поверхности не будет, отражение светового потока будет рассеянное (диффузное) (рис. 4.8 б), хотя часть световой энергии может пройти через материал.

Диффузное рассеивание света наблюдается у кож с ворсовой отделкой, у тканей, выполненных из пряжи с пологой круткой или ворсовой отделкой, и других материалов с разветвленной поверхностью. Изготовление тканей из текстильных нитей высокой крутки и поверхностным заполнением, близким к 100 %, позволяет изготовить материалы, которые способны отражать световой поток как зеркально, так и диффузно. Материал начинает блестеть. Аналогичный эффект наблюдается при нанесении на текстильные и кожевенные материалы отделочных полимерных покрытий.

Зеркальное отражение у материалов может появиться при производстве изделий в ходе проведения операций прессования деталей или при эксплуатации изделий в результате совместного действия давления сжатия и трения. Действие на материал указанных факторов приводит к сплющиванию волокон и увеличению отражательной способности как по всей поверхности, так и в локальных зонах.

Блеск поверхности материала определяют путем сравнения отражательной способности пробы материала и эталонного материала или сопоставление показателей отражения светового потока поверхностью материала, определенных при разных углах наклона

$$\varphi = 10 \ln(a_1/a_2), \quad (4.34)$$

где φ – число блеска; a_1, a_2 – количество отраженного света, падающего на поверхность под углом $22,5^\circ$ и 0° .

Поглощение света и цветность. Поглощение – потеря энергии потоком света, проходящим через среду, вследствие превращения этой энергии в различные формы внутренней энергии или в энергию вторичного излучения.

При попадании светового потока на поверхность материала возможно его равномерное поглощение и избирательное, когда преимущественно поглощаются волны определенной длины, а остальные отражаются. Если падающий световой поток полностью отражается, то поверхность материала белая, при неполном отражении – серая, а при полном поглощении – черная. Эти цвета относятся к группе *ахроматических*.

Основной характеристикой ахроматических цветов является **относительная яркость** – отношение потока света, отраженного или пропущенного материалом, к падающему потоку. Чем ближе относи-

тельная яркость потока к единице, тем цвет светлее.

Если световой поток, падающий на материал, поглощается его поверхностью неравномерно, избирательно, то он передается *хроматическим* цветом.

Хроматические цвета характеризуются цветовым тоном, яркостью (светлотой) и насыщенностью.

Цветовой тон – это цветовое ощущение, характеризующее общностью цветовых ощущений образца и цвета спектрального излучения. Различия в цветах (красный, синий, зеленый и др.) характеризуются длиной волны λ .

Яркость (светлота) хроматических цветов показывает степень отличия данного цвета от белого. Например, по светлоте желтый цвет светлее красного, а красный светлее синего.

Насыщенность – это степень выражения цветового тона, то есть степень отличия хроматического цвета от одинакового с ним по светлоте ахроматического. Насыщенность спектральных цветов наибольшая, у ахроматических цветов насыщенность равна нулю. Цвет материалов, имеющих большую толщину или ворсовую поверхность, ввиду многократного отражения, воспринимается более насыщенным, менее светлым.

Различают по цветовому тону около 150 цветов, по насыщенности – около 25, по светлоте – от 64 при высокой освещенности, до 20 – при пониженной.

Наука о методах измерения и количественного выражения цвета называется **колориметрией**.

4.2 Механические свойства материалов

Свойства, характеризующие отношение материала к приложенным извне силам, называют *механическими*.

Под действием этих сил материалы деформируются, а при достаточно сильных или длительных воздействиях – разрушаются.

Механические свойства характеризуются значительным числом показателей. Основополагающими характеристиками механических свойств материалов являются:

– **прочность** – способность материала сопротивляться разрушению, то есть разрыву связей между элементами тела, приводящему к разделению на части (разрыву, сколу и т. п.).

– **деформация** – характеризует изменение размеров материала при действии внешних сил.

Деформация может быть:

- *обратимой* – исчезает после снятия внешней силы (то есть происходит полное восстановление первоначальной формы материала);
- *необратимой* – сохраняется после прекращения действия внешних сил.

Только при определенных значениях прочности и деформации гарантируется проведение технологических операций производства изделий без их разрушения и надежная последующая эксплуатация этих изделий. От механических свойств материалов зависят формуемость, формоустойчивость, износостойкость и другие свойства обуви.

Характеристики механических свойств материалов делят:

а) на **типы** в зависимости от *характера деформации*:

- растяжение;
- изгиб;
- сжатие;

б) на **классы** в зависимости от *полноты цикла воздействия внешней силы* (нагрузка-разгрузка-отдых):

- полуцикловые – характеристики, получаемые при однократном действии части цикла (нагрузки);
- одноцикловые – при однократном действии полного цикла;
- многоцикловые – при многократных воздействиях полного цикла.

Полу- и многоцикловые характеристики механических свойств материалов могут быть получены с разрушением или без разрушения испытуемого образца. Поэтому их подразделяют на **подклассы**:

- разрушающие;
- неразрушающие;

в) на **виды** в зависимости от *способа выражения характеристик*: по силе, деформации, времени и т. п.

Для механических свойств обувных материалов характерны следующие особенности:

1. Способность развивать под действием внешних механических сил большие обратимые (высокоэластические) деформации. Эта способность характерна только для полимерных материалов.

2. Релаксационный характер поведения материала при действии внешней силы, то есть зависимость деформаций и напряжений от времени воздействия силы.

Релаксационными процессами называют протекающие во времени процессы перехода в материале из неравновесного состояния в равновесное. Эта особенность поведения материалов во многом определяет стабильность размеров и формы изделия во времени.

3. Способность под действием анизотропного механического воздействия приобретать резкую анизотропию механических свойств и со-

хранять её после прекращения воздействия (например, ориентационная вытяжка).

4. Способность претерпевать под действием механических сил химические превращения.

5. Зависимость механических свойств материала от условий его получения, способа переработки и предварительной обработки.

6. Зависимость поведения и механических свойств материала от физического состояния, в котором он находится. Так, у одного и того же полимерного материала в стеклообразном состоянии поведение и свойства одни, в высокоэластичном состоянии – будут совсем другие.

4.2.1 Свойства материалов при растяжении: методы определения и средства для испытания материалов на растяжение

Поведение материалов при растяжении является одним из основных критериев его применимости для изготовления изделий из кожи, так как в большинстве случаев при изготовлении изделий и их эксплуатации на детали действуют растягивающие усилия.

Данный вид деформации в зависимости от *способа приложения внешней силы* делят на:

- одноосное (рис. 4.9 а);
 - двухосное и многоосное (рис. 4.9 б, в);
 - пространственное (рис. 4.9 г)
- } действие силы направлено
вдоль плоскости материала
- действие силы направлено перпендикулярно плоскости материала.

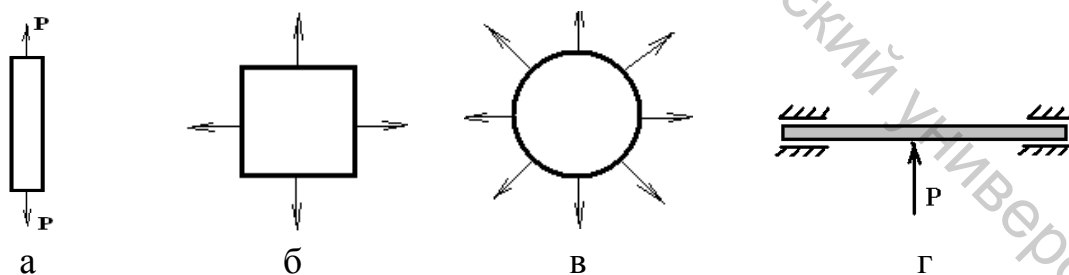


Рисунок 4.9 – Способы растяжения материалов: а – одноосное, б, в – двухосное, г – пространственное

Одноосное растяжение широко применяется в качестве базового вида испытания материалов в условиях фабричных лабораторий, для контроля проведения технологических операций производства, а также при определении свойств материалов и изделий для оценки их качества.

Двухосное и пространственное растяжение – это более сложные виды деформирования, которые приближаются к реальным видам деформаций, возникающих в материалах при изготовлении и эксплуатации изделий.

Испытания материалов при *одноосном* растяжении осуществляют чаще всего на разрывных машинах. При этом в зависимости от формы пробы материалов и способа закрепления их в тисках машины различают три способа испытаний (рис. 4.10):

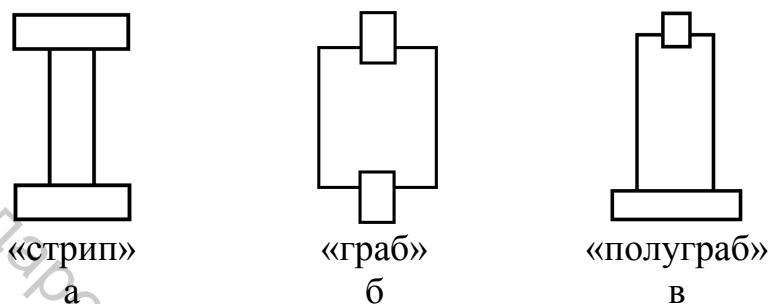


Рисунок 4.10 – Способы испытания материалов при одноосном растяжении: а – стрип, б – граб, в – полуграб

Стрип – образец зажимают по всей ширине.

Граб – образец зажимают по части ширины. Данный способ применяется при испытании материалов без вырезания из них проб.

Полуграб – один конец образца зажимают по методу стрип, а другой по методу граб. Данный способ имитирует поведение материала при проведении операций формования, в том случае если в качестве рабочих органов на машине для формования применяются клещевые захваты.

Для реализации *двухосного* и *пространственного* растяжения применяют различные приспособления к разрывным машинам.

В качестве рабочих органов, воздействующих на материал могут применяться: сфера (шарик) (рис. 4.11 а), сегмент (полусфера) (рис. 4.11 б), гибкая мембрана (рис. 4.11 в), тор (рис. 4.11 г).

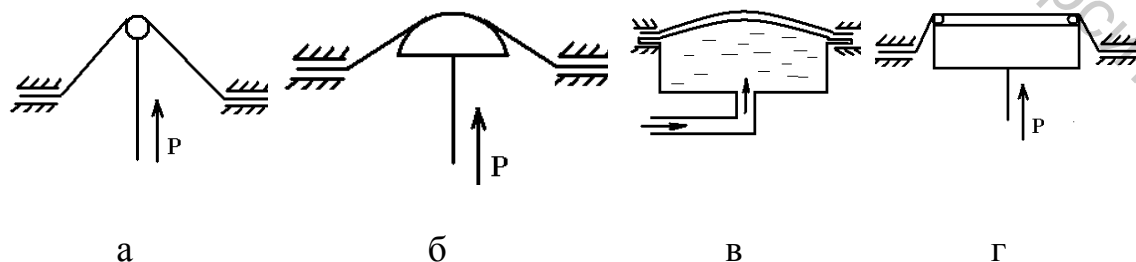


Рисунок 4.11 – Приспособления для двухосного растяжения материалов: а – шарик, б – полусфера, в – гибкая мембрана, г – тор

4.2.1.1 Полуцикловые характеристики механических свойств материалов при одноосном растяжении

Для оценки прочности материалов наиболее часто используют полуцикловые испытания при одноосном, двухосном и пространственном растяжении.

Данные испытания основаны на том, что действующая на материал внешняя сила, непрерывно увеличиваясь в своем значении, приводит к разрушению материала при некотором значении $P_{раз}$.

Материал под действием силы деформируется, увеличивая свою длину на некоторое значение Δl , мм, которое называют **абсолютным удлинением**.

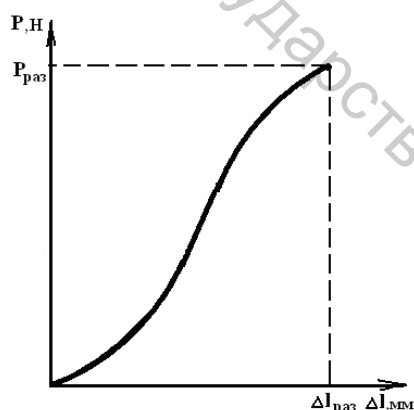


Рисунок 4.12 – Кривая растяжения материала

В момент разрушения абсолютное удлинение при разрыве (или приращение длины растягиваемой пробы материала к моменту её разрыва) определяется по формуле

$$\Delta l_{раз} = l_1 - l_{раб}, \quad (4.35)$$

где l_1 – длина образца при разрушении; $l_{раб}$ – рабочая длина образца до растяжения.

График зависимости «нагрузка – удлинение» имеет сложную, чаще всего S-образную кривую.

Математически зависимость «нагрузка – удлинение» описывается степенным уравнением

$$\varepsilon = A \cdot Q^n, \quad (4.36)$$

где A – коэффициент растяжимости материала; Q – нагрузка, Н; n – показатель степени. Зависит от вида материала и его структуры.

Коэффициент растяжимости характеризует деформацию любого материала при действии силы **100 Н** и служит универсальной характеристикой деформационных свойств материалов. Для натуральных кож $A = 8-30 \%$, $n = 0,55-0,7$.

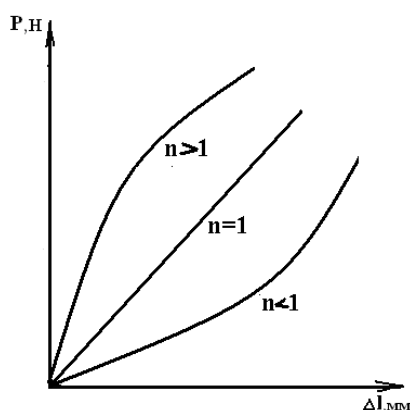


Рисунок 4.13 – Кривые зависимости $\varepsilon = A \cdot Q^n$ при разных значениях n

Данное уравнение позволяет описать кривые растяжения материалов только до нагрузки 75 % от $P_{разр.}$. При больших усилиях появляется второй перегиб и диаграмма растяжения приобретает S-образную форму. При таких условиях материал находится в состоянии предразрушения, ресурс его работоспособности резко снижается, поэтому в реальности при производстве изделий материалы таким усилиям не подвергают.

Основными характеристиками полуволнового растяжения материалов являются:

1. **Разрывная нагрузка** (усилие) $P_{разр.}$, Н – наибольшее усилие, которое выдерживает материал при растяжении в момент разрыва.

2. **Напряжение**, $\sigma_{усл.}$, МПа – при заданном значении действующей на материал силы $P_{усл.}$

$$\sigma_{усл.} = \frac{P_{усл.}}{F_{ср}}, \quad (4.37)$$

где $F_{ср}$ – средняя площадь поперечного сечения образца, мм²; $F_{ср} = a \times h_{ср}$; a – ширина образца, мм; $h_{ср}$ – средняя толщина, мм.

Данный показатель позволяет учитывать неравномерность материалов по толщине, так как соотносит величину действующей силы к площади поперечного сечения образца.

3. **Предел прочности при растяжении**, σ , МПа

$$\sigma = \frac{P_{раз.}}{F_{ср}}. \quad (4.38)$$

Прочность материала зависит от:

- химического состава материала и сил взаимодействия (когезии) между структурными элементами материала;

- от ориентации и расположения атомов и молекул в объёме вещества. Чем выше степень кристалличности полимерного вещества, тем прочнее материал;

- структуры материала (пористая, монолитная, волокнистая).

4. **Относительное удлинение при разрыве**, $\varepsilon_{раз.}$, %

$$\varepsilon_{раз.} = \frac{\Delta l_{раз.}}{l_{раб}} \cdot 100. \quad (4.39)$$

Показатель выражает удлинение материала в % и служит для сравнительной характеристики деформационных свойств различных материалов.

Способность кожи к удлинению является основным технологиче-

ским критерием возможности её применения для изготовления обуви. Верх обуви из малорастяжимых кож плохо формируется. Верх обуви из сильно тягучих кож быстро теряет форму в процессе эксплуатации.

5. **Жесткость** материалов, D , Н, – показатель, характеризующий способность материалов сопротивляться изменению размера или формы при действии внешней силы. Чем больше жесткость, тем меньше деформация и наоборот

$$D = \frac{P_{\text{усл}}}{\varepsilon_{\text{усл}}} \cdot 100 = E_y \cdot F_{\text{ср}}, \quad (4.40)$$

где E_y – условный модуль упругости, Н/мм².

6. **Условный модуль упругости**, $E_{\text{усл}}$, Н/мм² – характеризует сопротивление материалов растяжению.

В соответствии с законом Гука модуль упругости (модуль Юнга) устанавливает прямо пропорциональную связь между напряжением и деформацией материала ($n = 1$) и для большинства материалов, имеющих кристаллическую структуру, является величиной постоянной

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \cdot 100 = \text{const.} \quad (4.41)$$

Зная данный показатель, можно заранее прогнозировать деформацию материала при заданном значении напряжения, или наоборот рассчитать напряжение в материале при деформировании его на определенную величину.

Данный закон применим только при малой величине деформации (до 10 %).



Рисунок 4.14 – Формы кривых растяжения материалов

Однако обувные материалы не подчиняются закону Гука, так как:

1) обладают значительными деформациями (достигают до 200 и более %);

2) характер зависимости $P = f(l)$, и соответственно $\sigma = f(\varepsilon)$, не является линейным, а имеет более сложную форму (S-образную, степенную и др.) (рис. 4.14).

Поэтому $E \neq \text{const.}$ Он будет различным для одного и того же материала при разных нагрузках.

Учитывая это, для обувных материалов производят расчет **условного модуля упругости**, определяемого при определенном значении $\sigma_{\text{усл}}$ или $\varepsilon_{\text{усл}}$

$$E_{\text{усл}} = \frac{\sigma_{\text{усл}}}{\varepsilon_{\text{усл}}} \cdot 100. \quad (4.42)$$

Условия для определения условного модуля упругости и жесткости обувных материалов представлены в таблице 4.1

Таблица 4.1 – Значения напряжения и деформации для определения жесткости и условного модуля упругости различных материалов

Вид материала	Условие
1 Кожа натуральная	$\sigma_{\text{усл}} = 10 \text{ МПа}$
2 Текстильные материалы	$\varepsilon_{\text{усл}} = 0,75 \varepsilon_{\text{раз}}$
3 ИК на тканевой и трикотажной основе	$\varepsilon_{\text{усл}} = 0,75 \varepsilon_{\text{раз}}$
4 СК на нетканой основе	$\sigma_{\text{усл}} = 5 \text{ МПа}$
5 Картоны	$\sigma_{\text{усл}} = \sigma$
6 Резины и прочие полимеры – при $\varepsilon_{\text{раз}} > 100 \%$ – при $\varepsilon_{\text{раз}} < 100 \%$	$\varepsilon_{\text{усл}} = 100 \%$ $\sigma_{\text{усл}} = 0,4\sigma$

7. Коэффициент равномерности, k_p (коэффициент анизотропности) – характеризует изменение механических свойств материалов по разным направлениям раскроя. Определяется по формуле

$$k_p = \frac{P_{\text{min}}}{P_{\text{max}}}, \quad (4.43)$$

где P_{min} , P_{max} – минимальное и максимальное значения любого одно-типного показателя: усилия (P), относительного удлинения (ε), предела прочности (σ) и др., по направлениям раскроя от 0° до 360° относительно площади материала.

Данный показатель играет важное значение при раскрое деталей из материалов:

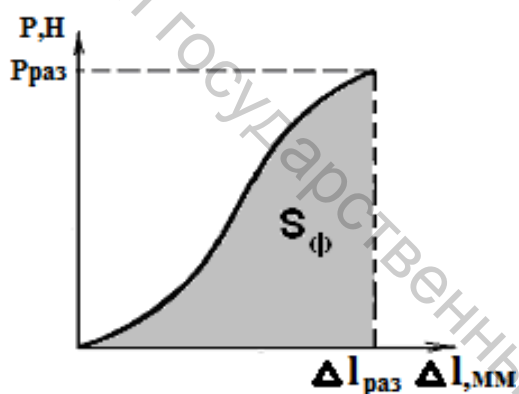
– если $k_p = 0,9 \dots 1$, то ориентация волокон в материале равномерна как по площади, так и по объему материала, механические свойства материала в разных направлениях по площади одинаковы и детали можно кроить в любом направлении;

– если $k_p < 0,9$, то материал считается анизотропным и его свойства в различных направлениях будут отличаться. Поэтому перед раскроем необходимо определить направления наибольшей и наименьшей тягучести, прочности или другого показателя, характеризующего техно-

логические свойства материала, и с учетом этого осуществлять раскрой деталей.

Наряду с обозначенными показателями при описании свойств материалов могут использоваться дополнительные показатели, определяемые на основе анализа полученных кривых растяжения материалов:

8. **Абсолютная работа разрыва**, $A_{раз}$, Дж, – это работа, совершаемая при растяжении образца до его разрыва. Показывает, какое количество энергии необходимо затратить для преодоления связи между структурными элементами материала. Этот показатель учитывает прочность и деформационную способность материала



$$A_{раз} = \int_0^b P \cdot dl, \quad (4.44)$$

где P – нагрузка, Н; l – удлинение при растяжении, мм.

Работа разрыва пропорциональна площади S_{ϕ} , находящейся под кривой растяжения (рис. 4.15).

Рисунок 4.15 – Диаграмма растяжения материала

9. **Условная работа разрыва**, A_y , Дж – это работа, которая могла бы быть совершена, если бы от момента растяжения до разрыва образца действовала сила, равная его прочности.

Определяется как произведение усилия при разрыве на удлинение материала

$$A_y = P_{раз} \cdot \Delta l_{раз}. \quad (4.45)$$

10. **Коэффициент полноты диаграммы растяжения**, η , характеризует сопротивляемость материала разрыву и определяется по формуле

$$\eta = \frac{A_{раз}}{A_y}. \quad (4.46)$$

Чем больше η , тем больше работа, совершаемая материалом при растяжении до разрыва.

4.2.1.2 Характеристики механических свойств материалов при одноцикловом растяжении

В процессе изготовления и эксплуатации изделия материалы подвергаются внешним механическим воздействиям, существенно меньшим разрывных.

Эти воздействия не приводят к разрушению материалов, однако отмечаются изменения их исходных размеров за счет изменения положения внутренних структурных элементов (изменение пространственной конформации макромолекул за счет их распрямления и увеличение расстояния между атомами главной цепи), которые могут частично или полностью исчезать после прекращения механических воздействий.

При действии силы P материал деформируется на величину деформации $\Delta l_{\text{полн}}$ (рис. 4.16).

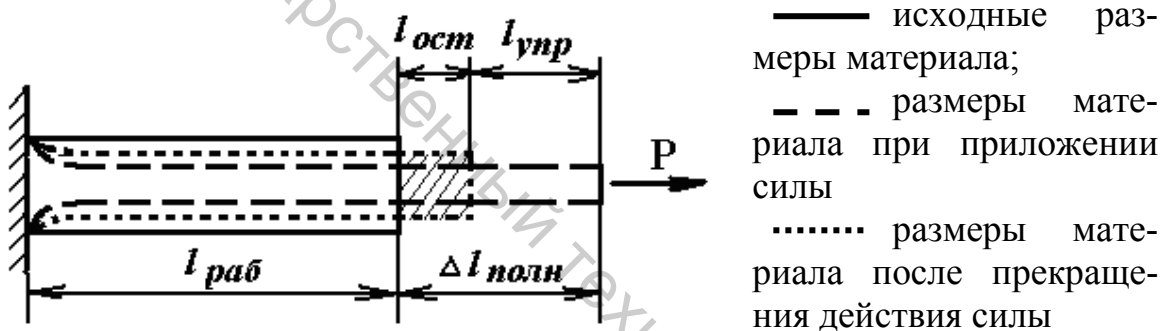


Рисунок 4.16 – Схема растяжения и составляющие деформации материала

Величина деформации материала зависит от:

- сил межмолекулярного и межатомного взаимодействия (энергии когезии) между структурными элементами материала. Чем выше энергия когезии, тем меньше деформируется материал;
- конформационного положения макромолекул в объеме материала.

Конформация – это такое взаимное расположение атомов и групп атомов в макромолекуле, которое может быть изменено без разрыва химических связей между атомами.

Макромолекулы полимерных материалов, как правило, имеют достаточно сложную пространственную конформацию: спираль, статистический клубок, глобула и пр. Если на них воздействовать силой P , то деформация их будет осуществляться:

- на начальном этапе за счет ориентации (распрямления) макромолекулы вдоль действия силы (рис. 4.17 а);
- после полного распрямления макромолекулы (до значения L_1)

дальнейшее увеличение деформации будет происходить за счет изменения расстояния между атомами вследствие увеличения значений валентных углов между атомами главной цепи (рис. 4.17 б).

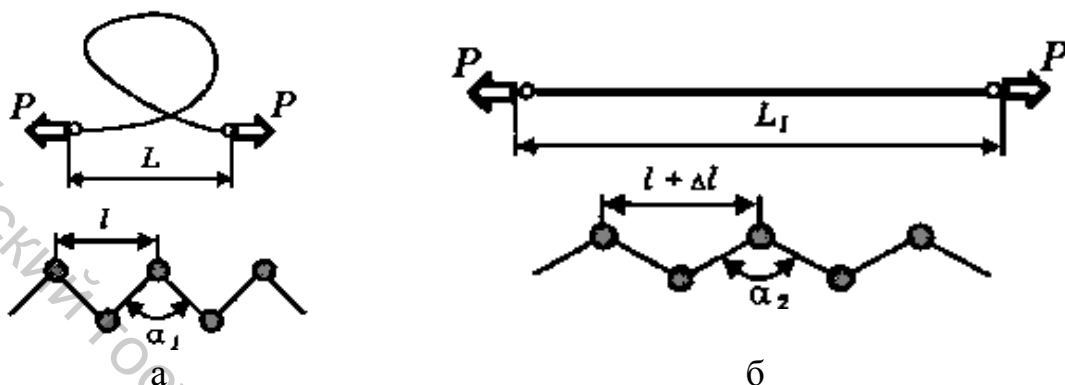


Рисунок 4.17 – Схема деформирования макромолекулы при действии внешней силы

Если в объеме все макромолекулы ориентированы в одном направлении и распрямлены, то деформации таких материалов будут небольшими, так как определяются в основном изменением значений валентных углов атомов.

После снятия нагрузки материал стремится вернуться в исходное состояние, но в большинстве случаев не может сделать это полностью.

Часть полной (общей) деформации, которая исчезает после снятия внешней действующей силы, называют *упругой деформацией* – $\Delta l_{упр}$. (рис. 4.16).

Часть полной деформации, которая остается после снятия внешней действующей силы, называется *остаточной деформацией* – $\Delta l_{ост}$.

Величина остаточной деформации не является постоянной, а может изменяться (уменьшаться) с течением времени, так как для обувных материалов характерен релаксационный характер поведения.

В общем виде полная деформация материала определяется как сумма упругой и остаточной деформаций

$$\Delta l_{полн} = \Delta l_{упр} + \Delta l_{ост} . \quad (4.47)$$

Для оценки величины и характера изменений, происходящих в материалах при механическом воздействии и после его прекращения, используют *одноцикловые* испытания по режиму «нагрузка – разгрузка – отдых». Эти испытания являются основными при определении пригодности материалов для изготовления изделий.

Основными характеристиками механических свойств материалов при одноцикловых испытаниях являются:

1. **Относительная полная деформация** материала, $\varepsilon_{полн}$, %

$$\varepsilon_{полн} = \frac{\Delta l_{полн}}{l_{раб}} \cdot 100, \quad (4.48)$$

где $\Delta l_{полн}$ – полная деформация материала, мм; $l_{раб}$ – длина рабочей части образца, мм;

$$\Delta l_{полн} = l_1 - l_{раб}, \quad (4.49)$$

где l_1 – длина рабочей части образца при действии заданной нагрузки P , мм.

2. **Относительная остаточная деформация**, $\varepsilon_{ост}$, %

$$\varepsilon_{ост} = \frac{\Delta l_{ост}}{l_{раб}} \cdot 100, \quad (4.50)$$

где $\Delta l_{ост} = l_{ост} - l_{раб}$ – абсолютная остаточная деформация материала, мм; $l_{ост}$ – длина рабочей части образца после снятия нагрузки и отдыха, мм.

3. **Относительная упругая деформация**, $\varepsilon_{упр}$, %

$$\varepsilon_{упр} = \frac{\Delta l_{полн} - \Delta l_{ост}}{l_{раб}} \cdot 100. \quad (4.51)$$

Для **натуральных кож** остаточная и упругая деформация определяется при напряжении $\sigma_y = 10$ МПа, так как примерно такие напряжения возникают в материалах при формовании верха обуви на колодке обтяжно-затяжным методом.

4. **Пластичность**, Π , % – характеризует способность материала сохранять приданный ему размер и форму после прекращения действия внешней силы

$$\Pi = \frac{\varepsilon_{ост}}{\varepsilon_{полн}} \cdot 100. \quad (4.52)$$

5. **Упругость**, $У$, % – характеризует способность материала восстанавливать исходные размеры (форму) после прекращения действия внешней силы

$$У = 100 - \Pi. \quad (4.53)$$

Материалы для верха обуви должны обладать определенным сочетанием упругих и пластических свойств. Заготовки из пластичных, малоупругих материалов легко формуруются, хорошо сохраняют приданную им в процессе формования форму, но при последующей носке обуви также легко её теряют. Заготовки из упругих материалов после снятия обуви с колодки плохо сохраняют приданную им в процессе формования форму (дают усадку).

6. **Коэффициент поперечного сокращения**, μ – характеризует степень сокращения материала в поперечном направлении при его удлинении в продольном. Определяется по формуле

$$\mu = \frac{\varepsilon_{\text{сокр}}}{\varepsilon_{\text{прод}}}. \quad (4.54)$$

Коэффициент сокращения имеет важное значение для оценки формовочных свойств материалов.

Одноцикловые испытания проводят при нагрузках, меньших разрывных, используя три способа задания внешнего воздействия:

1. На пробу материала в течение опыта действует постоянное напряжение $\sigma = \text{const}$, и непрерывно осуществляется фиксация изменения линейных размеров материала через определенные промежутки времени – испытания на *ползучесть* (или релаксацию деформации).

2. Материал мгновенно растягивается до заданной длины, которая в течение опыта сохраняется постоянной $\varepsilon = \text{const}$, и определяют изменение усилий в деформированной пробе материала – испытание на *релаксацию усилий*.

3. Образец материала растягивают до определенной нагрузки (или деформации), а затем разгружают с постоянной скоростью.

1 способ. Для реализации условия $\sigma = \text{const}$ применяют приборы и установки типа УР – 2М, «Стойка», установки МГУДТ, принципиальная схема которых представлена на рисунке 4.18.

Проба материала 2 (при одноосном растяжении) закрепляется в тисках 1 и 3. Тиски могут быть подвижными оба или только один. К нижним тискам 3 через нижний шток 5 с малой массой крепят груз 4, создающий внешнее постоянное механическое давление на пробу материала. Измерение перемещения (удлинения) пробы материала проводят различными способами с использованием измерительных приборов: линейки, оптического микроскопа (катетометра), электромеханического датчика перемещения. Регистрация изменяющегося размера пробы может осуществляться потенциометром, компьютером б и другими приборами. Зная значения изменения длины пробы материала при фиксированных значениях времени, строят график зависимости $\varepsilon = f(\tau)$ (рис. 4.19).

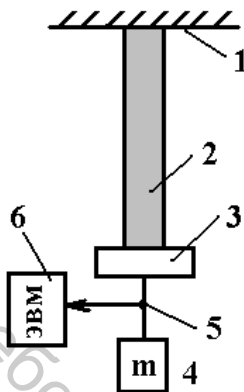


Рисунок 4.18 – Схема испытания на ползучесть



Рисунок 4.19 – Кривая ползучести материалов

Явление увеличения деформации под действием нагрузки называют *ползучестью*, сокращение материала после прекращения действия внешней силы – *эластическим восстановлением*.

На основании полученного графика определяют значения полной деформации материала и её составляющих: упругую ($\epsilon_{упр}$), высокоэластическую ($\epsilon_{эл}$) и пластическую ($\epsilon_{пл}$) компоненты.

Полная относительная деформация материала равна сумме составляющих деформации

$$\epsilon_{полн} = \epsilon_{упр} + \underbrace{\epsilon_{эл} + \epsilon_{пл}}_{\epsilon_{ост}} \quad (4.55)$$

Упругая деформация:

- возникает и исчезает сразу же после приложения или снятия нагрузки;
- обусловлена незначительным изменением межатомных расстояний и валентных углов на величину, не превышающую сил межмолекулярного взаимодействия;
- полностью обратима и мала по величине.

Высокоэластическая деформация:

- возникает (исчезает) со временем, вначале быстро, затем постепенно замедляясь, пока не стабилизируется;
- обусловлена изменением конформации макромолекул (за счет изменения положения отдельных сегментов цепей макромолекул под действием силы) без изменения межатомных расстояний и валентных углов;
- является обратимой и может достигать высоких значений (до сотен %).

Пластическая деформация:

- нарастает с течением времени;
- обусловлена необратимым перемещением макромолекул под

действием силы на расстояния, превышающие силы межмолекулярного взаимодействия;

– полностью необратима и не изменяет своих значений после снятия усилия.

Зная значения полной деформации и её составляющих, определяют долю каждой компоненты относительно полной деформации.

2 способ. Испытание на *релаксацию усилий* (при $\varepsilon = \text{const}$) проводят на разрывных машинах с жёстким силоизмерителем: FP-100/1 (Германия), «Истрон» (Великобритания), «Цвик» (Германия), МРС (Россия); на специальных приборах – релаксометрах УР-2М (МТИ), релаксометр «стойка», Р-МГАЛП и другие, принципиальная схема которых изображена на рисунке 4.20.

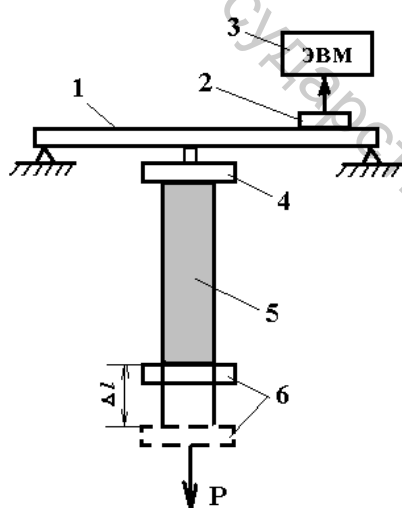


Рисунок 4.20 – Схема испытания на релаксацию усилий

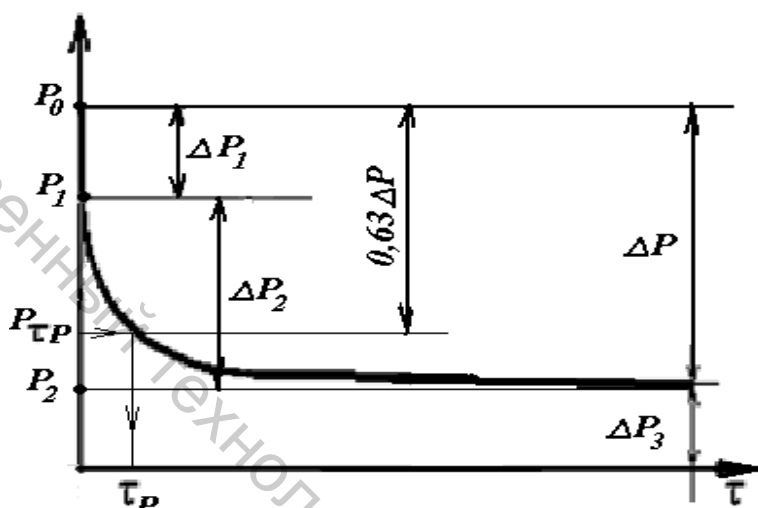


Рисунок 4.21 – Кривая релаксации усилий материала

Прибор состоит из упругого элемента 1 (балка), деформация которого измеряется электромеханическим датчиком 2, сигнал от датчика регистрируется прибором 3 (потенциометр, компьютер). Верхний шток с зажимом 4 закреплены на упругом элементе. Проба материала 5 крепится в верхний 4 и нижний 6 зажимы. К нижнему зажиму через соответствующие устройства сообщается сила P , деформирующая пробу на требуемую величину $\Delta l = \text{const}$, которая в течение испытаний остается постоянной.

Для обувных материалов при их деформировании на некоторую величину с течением времени наблюдается падение усилия (напряжения), возникшего в материале. Это связано с процессом ориентации структурных элементов материала.

Зависимость $\sigma = f(\tau)$ называют кривой *релаксации усилий*. От ре-

лаксации усилий зависит стабильность размеров и формы обуви после снятия её с колодки (рис. 4.21).

По кривой релаксации усилий определяются величины, характеризующие процессы релаксации усилия:

- быстропротекающие $\Delta P_1 = P_0 - P_1$;
 - медленнопротекающие $\Delta P_2 = P_1 - P_2$;
 - заторможенные и упругие (нерелаксирующие) усилия $\Delta P_3 = P_2$.
- Величина *общего падения усилия* ΔP рассчитывается по формуле

$$\Delta P = P_0 - P_2 . \quad (4.56)$$

Время релаксации τ_r . Определяется при усилении, соответствующем $0,63 \Delta P$. Данная точка отмечается на кривой релаксации усилий и по оси абсцисс определяется соответствующее ей значение времени релаксации (рис. 4.21).

Время релаксации характеризует интенсивность начального этапа процесса релаксации. При этом значение интенсивности релаксационного процесса и величина времени релаксации находятся в обратной зависимости, то есть наиболее интенсивному релаксационному процессу соответствует меньшее время релаксации.

Скорость релаксации усилия v_p за время опыта. Определяется как отношение общего релаксирующего усилия к времени наблюдения

$$v_p = \Delta P / \tau . \quad (4.57)$$

Величины, характеризующие быстропротекающие ΔP_1 , медленнопротекающие ΔP_2 и заторможенные процессы релаксации ΔP_3 , а также величина общего падения усилия ΔP определяют технологические свойства материала, так как величина общего падения усилия на разных этапах релаксационного процесса характеризует степень равновесности конструкции после технологического воздействия на материалы составляющих ее деталей.

3 способ. Испытание при третьем режиме осуществляют на разрывных машинах за относительно короткое время с получением графика зависимости $P = f(\Delta l)$ (рис. 4.22). При этом для большинства упруговязких материалов кривые нагрузки и разгрузки не совпадают, вследствие чего образуется *петля гистерезиса*.

Это связано с тем, что:

- часть внешней энергии, приложенной к образцу, расходуется на работу по преодолению внутренних сил взаимодействия между структурными элементами материала;
- часть энергии рассеивается.

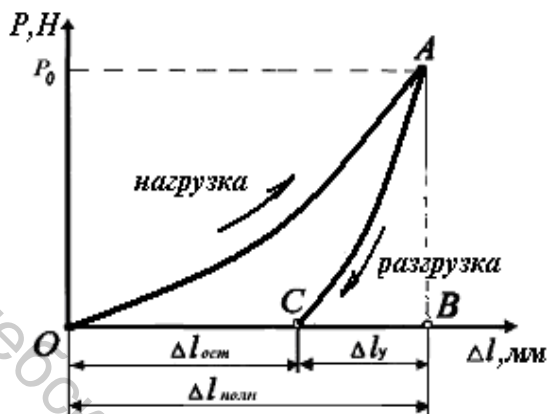


Рисунок 4.22 – Кривая растяжения материала

В результате наблюдается несовпадение скорости деформирования и скорости перестройки структурных элементов в материале. При этом для большинства обувных материалов после снятия нагрузки при $P = 0$ деформация материала $\Delta l \neq 0$, так как в материале произошли необратимые смещения структурных элементов относительно друг друга, вызвавшие появление остаточной деформации и приведшие к изменению его размера и формы.

По полученным графикам можно определить основные компоненты полной деформации материала и рассчитать **диссипацию** (рассеивание) механической энергии при деформировании материала

$$\Delta E = \Delta A = A_1 - A_2, \quad (4.58)$$

где A_1 – работа при растяжении (соответствует площади фигуры OAB), Дж; A_2 – работа после растяжения образца (соответствует площади фигуры CAB), Дж.

4.2.1.3 Характеристики механических свойств материалов при многоцикловом растяжении

В процессе эксплуатации изделий материалы испытывают **многоцикловые** повторяющиеся растяжения. Эти действия приводят к **утомлению** материала – изменению структуры, свойств, ухудшению внешнего вида.

Испытания материалов на многоцикловые растяжения проводят на пульсаторах различных конструкций. При этом может реализовываться одноосное, симметричное двухосное и пространственное виды растяжения. Различают три вида основных приборов, сохраняющих в каждом последующем цикле постоянство амплитуды:

- абсолютной заданной циклической деформации;
- относительной заданной циклической деформации;
- заданного циклического усилия.

Схема прибора ПКМ-1 для испытания материалов на многоцикловое растяжение представлена на рисунке 4.23.

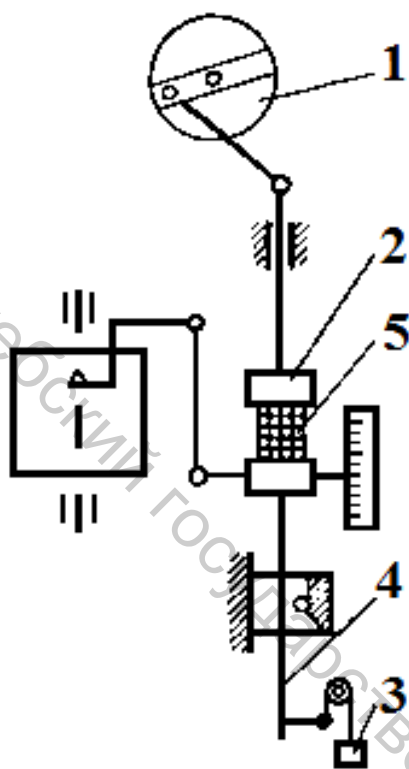


Рисунок 4.23 – Схема прибора ПКМ-1

Образец 5 получает многократное растяжение путем возвратно-поступательного движения верхнего зажима 2 от эксцентрика 1, связанного со штоком 4 и грузом 3.

Основными характеристиками материалов при многоцикловом действии внешней силы являются:

1. **Долговечность** – время, в течение которого проводилось многоцикловое растяжение до разрушения материала при заданной деформации (нагрузке).

2. **Выносливость** – число циклов, которое выдерживает материал до разрушения при заданной действующей силе или деформации.

3. **Устойчивость** – сохранение механических свойств материала после действия определенного количества циклов внешнего напряжения или деформации

$$Y_u = \Pi_u / \Pi, \quad (4.59)$$

где Π_u , Π – показатель свойств материала после и до действия циклической силы.

4. **Остаточная циклическая деформация**, $\varepsilon_{ост.ц}$, % – деформация, накопившаяся в материале за определенное число циклов действия внешней силы

$$\varepsilon_{ост.ц} = \frac{\Delta l_{ост.ц}}{l_{раб}} \cdot 100, \quad (4.60)$$

где $\Delta l_{ост.ц}$ – абсолютная остаточная деформация материала после определенного количества циклов действия внешней силы.

5. **Предел выносливости** – наибольшая сила (деформация), при которой материал выдерживает максимальное число циклов.

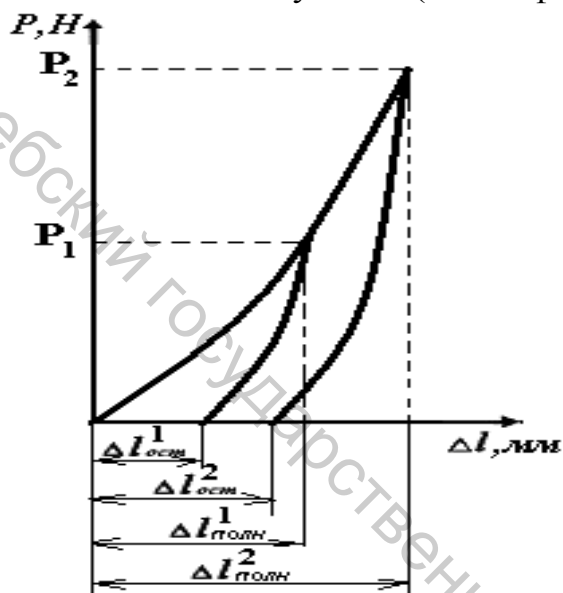
Факторы, влияющие на многоцикловые характеристики свойств материалов:

1. Строение и химический состав материала.

Материалы, выработанные из волокон, обладающих большой упругостью (синтетических, шелковых и пр.), характеризуются незначительной остаточной циклической деформацией.

Материалы, характеризующиеся однородностью и устойчивостью связей, обладают большей выносливостью. С увеличением плотности и степени заполнения ткани и трикотажа растут связанность их элементов и выносливость к многократным растяжениям.

2. Величина усилия (или деформации) в каждом цикле.



Чем выше значение действующего усилия, тем выше при прочих равных условиях величина общей и остаточной деформации

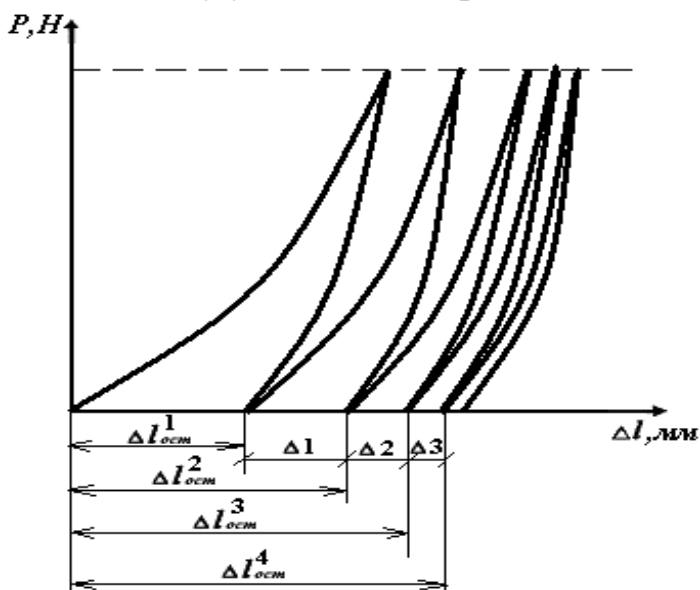
$$P_1 < P_2,$$

$$\Delta l_{ост}^1 < \Delta l_{ост}^2,$$

$$\Delta l_{полн}^1 < \Delta l_{полн}^2.$$

Рисунок 4.24 – Зависимость остаточной деформации материалов от величины усилия

В ходе многократного нагружения происходит *накопление (рост)* остаточной деформации. При этом *прирост* остаточной деформации от цикла к циклу уменьшается (рис. 4.25).



$$\Delta l_{ост}^1 < \Delta l_{ост}^2 < \Delta l_{ост}^3 < \Delta l_{ост}^4,$$

$$\Delta l_1 > \Delta l_2 > \Delta l_3.$$

Рисунок 4.25 – Рост остаточной деформации материалов при многократном нагружении

При небольших повторных усилиях и деформациях, составляющих около 0,1–0,2 от разрывных, постепенно от цикла к циклу прирост общей и остаточной деформации уменьшается, а затем прекращается. Материал начинает работать упруго (то есть вся пластическая деформация уже проявилась). При таких условиях образец может работать очень долго не разрушаясь.

Увеличение значения усилия в каждом **последующем** цикле приводит к росту полной и остаточной деформации (рис. 4.26).

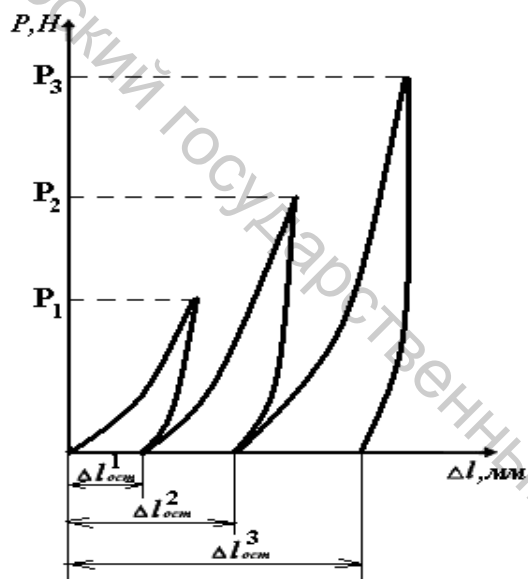
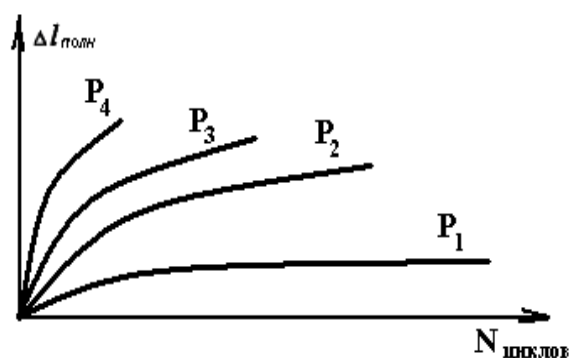


Рисунок 4.26 – Зависимость остаточной деформации материалов от величины усилия в каждом последующем цикле



$$P_1 < P_2 < P_3 < P_4$$

Рисунок 4.27 – График зависимости полной деформации материала от количества циклов нагружения при различных усилиях нагружения

В конечном счете при значительном числе циклов нагружения растяжение доходит до предельного и материал разрушается.

Чем ближе циклическое усилие к однократному разрушающему $P_{раз}$, тем меньше число циклов необходимо до разрушения материала, то есть меньше выносливость (рис. 4.27).

4.2.2 Свойства материалов при изгибе

В процессе производства и эксплуатации обуви материалы подвергаются различным видам изгибов, поэтому они должны легко изгибаться, не разрушаясь при приложенных нагрузках.

Выделяют:

- поперечный изгиб – действие сил направлено перпендикулярно плоскости материала;
- продольный изгиб – действие сил направлено вдоль плоскости материала.

Свойства при изгибе для текстильных материалов, мягких натуральных и искусственных кож определяют следующими методами:

- консоли (рисунок 4.28 а) – на приборе ПТ-2;
- кольца (рисунок 4.28 б) – на приборе ПЖУ-12М;
- при продольном изгибе (рисунок 4.28 в).

Для определения свойств при изгибе картонов, жестких кож, резин и прочих полимеров для низа обуви используют методы:

- балки (рисунок 4.28 г);
- продольного изгиба.

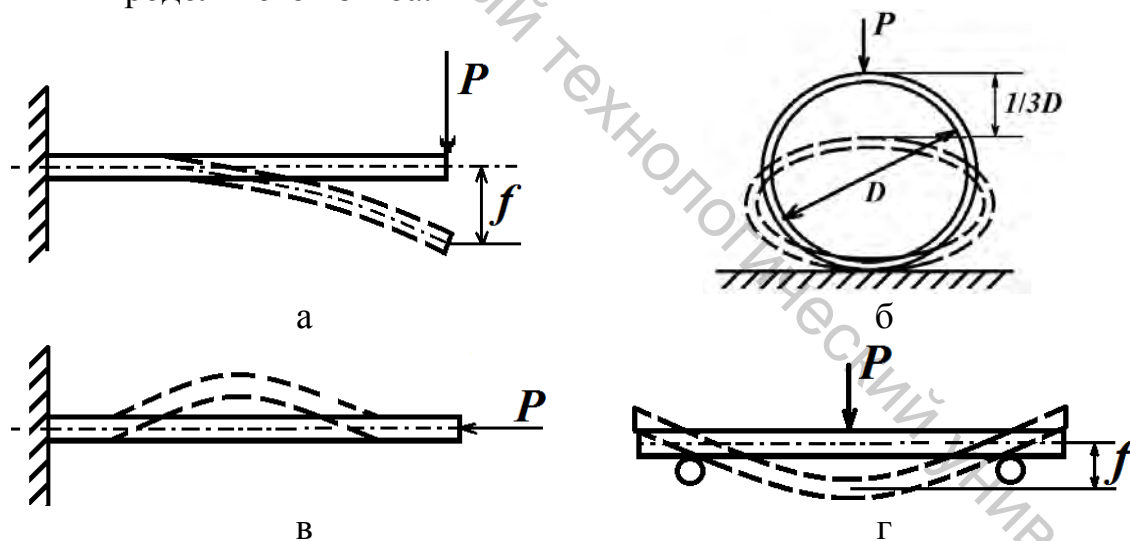


Рисунок 4.28 – Способы деформирования проб материалов при изгибе

Основным показателем свойств материалов при изгибе является *условная жесткость*, D_u , Н·м²

$$D_u = E_u \cdot I, \quad (4.61)$$

где E_u – модуль условной упругости при изгибе, МПа; I – момент инерции площади поперечного сечения образца.

$$I = \frac{b \cdot h^3}{12}, \quad (4.62)$$

где b – ширина материала, h – толщина материала.

Расчет модуля условной упругости по методу консоли осуществляется по формуле

$$E_u = \frac{3P \cdot l^2}{2b \cdot h^3} \cdot \operatorname{ctg} \beta \cdot \cos \frac{\beta}{2} \quad (4.63)$$

где P – вес рабочей части образца, l – рабочая длина образца, β – угол изгиба.

Для картонов, резин и жестких кож определение условной жесткости при изгибе осуществляется при сообщении образцу, помещенному на две опоры (рисунок 4.28 г), некоторой силы P и регистрации стрелы прогиба f , или наоборот задается определенная стрела прогиба и фиксируется сила (**метод балки**). Прогиб образца рассчитывается по формуле

$$f = \frac{P \cdot l^3}{4E_u \cdot b \cdot h^3}, \quad (4.64)$$

$$E_u = \frac{P \cdot l^3}{4 \cdot f \cdot b \cdot h^3}. \quad (4.65)$$

Условная жесткость определяется по формуле

$$D_u = E_u \cdot I = \frac{P \cdot l^3}{48 \cdot f}. \quad (4.66)$$

При испытании материалов по методу кольца, характеристикой условной жесткости материала является сила P , Н, которую необходимо приложить к образцу в форме кольца, чтобы деформировать его на $1/3D$. При этом дополнительно определяются показатели:

– **Упругость**, Y_u , % – характеризует способность материала восстанавливать исходные размеры (форму) после действия внешней изгибающей силы

$$Y_u = \frac{H_0 - H_1}{H_0} \cdot 100, \quad (4.67)$$

где H_0 – величина прогиба пробы на $1/3$ диаметра, мм; H_1 – величина прогиба пробы после снятия нагрузки, мм.

– **Пластичность**, P_u , % – характеризует способность материала принимать соответствующий размер (форму) после действия внешней изгибающей силы

$$P_u = 100 - Y_u. \quad (4.68)$$

Механизм деформирования материалов при изгибе отличается от механизма деформирования при сжатии и растяжении. При данном виде деформации наружные слои материала растягиваются, а внутренние сжимаются относительно нейтральной линии. Структурные элементы материала, расположенные в нейтральном слое, не сжимаются и не растягиваются.

У обувных материалов, имеющих однородное строение по толщине – резины, пленки, ткани, трикотаж и др., нейтральная линия расположена на половине толщины материала $1/2 h$. У натуральных кож считается, что нейтральный слой расположен ближе к лицевому слою, так как средняя плотность материала меняется от лица к бахтарме.

Жесткость при изгибе обувных материалов изменяется в широких пределах и зависит от технологии их изготовления и характеристик строения.

Текстильные материалы имеют малую жесткость при изгибе, они изгибаются даже под действием своего веса. Жесткость хлопчатобумажных тканей при консольном изгибе составляет $60\text{--}200 \text{ мН}\cdot\text{см}^2$, шерстяных – $200\text{--}600 \text{ мН}\cdot\text{см}^2$.

Существенное влияние на свойства тканей при изгибе оказывают волокнистый состав, вид переплетения, количество нитей на 10 см, линейное и поверхностное заполнение, способ обработки.

Жесткость тканей увеличивается при повышении линейного заполнения и плотности ткани. У тканей полотняного переплетения условная жесткость при прочих равных характеристиках выше, чем у тканей саржевого и атласного (сатинового) переплетений, что связано с наличием большего количества связей между нитями, чем в тканях иных главных переплетений. Аппретирование, каландрирование и другие операции отделки тканей снижают подвижность структуры ткани и увеличивают условную жесткость. Жесткость ткани вдоль нитей основы выше, чем вдоль нитей утка, так как нити основы имеют большую крутку.

Свойства при изгибе мягких кож зависят от вида сырья, технологии производства, топографии и направления испытания.

Кожи, выработанные из опойка, шевро и шеврета, имеют значения силы при изгибе методом кольца не более 45 сН. Кожи, полученные из шкур выростка, полужошника и яловки, имеют значения силы при из-

гибе более 60 сН. У эластичных кож значение силы при изгибе не более 30 сН, а кожа замша, выработанная из опойка, имеет жесткость меньше чем у опойка с лицевым слоем. Операция ворсования лицевого слоя кож снижает условную жесткость.

При изгибе мягких и жестких кож, ввиду того, что кожа состоит из лицевого и сетчатого слоев, на лицевой поверхности могут образовываться складки (рис. 4.29). Радиус складок зависит от толщины кожи и толщины лицевого слоя. Чем меньше эти значения, тем меньше их величина. Радиус складок на лицевой поверхности может возрасти при дублировании кож межподкладкой и подкладкой.

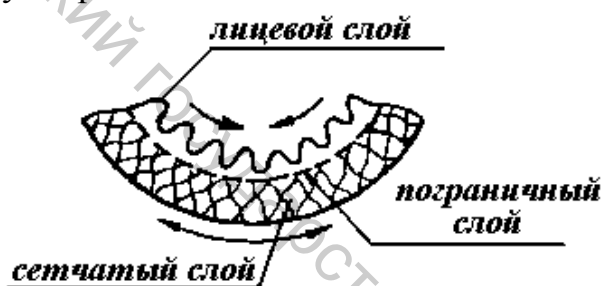


Рисунок 4.29 – Схема деформирования кожи при изгибе

Если жесткость лицевого слоя не совпадает с жесткостью сетчатого слоя, при изгибе в пограничном слое возникают значительные касательные напряжения, которые приводят к отрыву лицевого слоя и появлению скрытого дефекта, который называется *отдушистость*.

Наличие данного порока в коже приводит к быстрому разрушению лицевого слоя при многократном изгибе кожи и последующему разрушению сетчатого слоя.

Так как средняя плотность в чепраке наибольшая, то жесткость при изгибе в данном топографическом участке выше, чем в полах, воротке и других участках кожи. Жесткость при изгибе проб, вырезанных вдоль направления наибольшей ориентации пучков волокон выше, чем в поперечном направлении.

Жесткость при изгибе мягких искусственных кож зависит от химического состава, строения и толщины полимерного покрытия, вида текстильной основы (ткань, трикотаж, нетканый или комбинированный материал), направления раскроя и составляет от 0,3 до 2 Н.

Жесткость картона при изгибе зависит от волокнистого состава картона, способа его отлива, средней плотности. Чем выше плотность картона, тем выше его жесткость при изгибе. Картоны, изготовленные из кожевенных волокон и латексов, применяющихся в качестве проклеивающего вещества, имеют жесткость при изгибе меньше, чем картоны такой же средней плотности, но изготовленные на основе целлюлозного волокна и поливинилацетатного клея.

На жесткость картона влияет способ его получения. Жесткость у картонов многослойного отлива при той же толщине выше, чем у картонов однослойного отлива.

Пробы картона, вырезанные вдоль рулона, имеют большую жесткость, чем пробы, вырезанные поперек рулона. Коэффициент равномерности по показателю жесткости у картонов однослойного отлива больше, чем у картонов многослойного отлива.

Картон испытывают на жесткость при изгибе по ГОСТ 9187-84 «Картон обувной. Метод определения жесткости и изгибостойкости при статическом изгибе» по методу А в специальном приспособлении к разрывной машине, где осуществляется изгиб балки на двух опорах с нагружением посередине. Полоску картона изгибают между валиками приспособления и фиксируют максимальную нагрузку, которая и характеризует жесткость.

Величина жесткости стелечных картонов нормируется ГОСТ 9542-89 «Картон обувной и детали обуви из него. Общие технические условия» в пределах 10–75 Н.

Свойства термопластичных материалов, применяемых для каркасных деталей, зависят от вида полимера и текстильной основы. Для подносков, изготовленных на тканой основе, жесткость при изгибе составляет 85–130 сН, а изготовленных на нетканой основе – до 100 сН.

Свойства при изгибе синтетических материалов для низа обуви при нормальных условиях зависят от характеристик их строения и назначения. Условный модуль упругости при изгибе материалов для изготовления подошв, таких как ПУ, резина, ПВХ и ТЭП, имеющих монолитное строение, изменяется в пределах от 5,12 МПа до 6,32 МПа.

При эксплуатации обуви детали верха и низа подвергаются многократному изгибу.

Для оценки стойкости материалов верха к многократному изгибу применяют прибор «союзка» (рисунок 4.30), на котором имитируются деформации, испытываемые союзкой верха обуви в процессе носки.

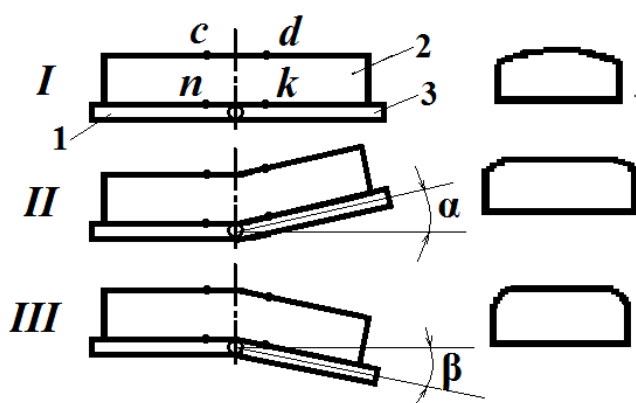


Рисунок 4.30 – Схема прибора «Союзка»

Прибор состоит из неподвижной 1 и подвижной 3 шарнирно соединенных металлических площадок. К площадкам крепится резиновый брусок 2 (количество брусков определяется размерами площадок). Площадь поперечного сечения бруска, относительно оси движения площадки 3, показана на рисунке справа.

Пробу испытуемого материала натягивают на брусок (лицевая сторона наружу) и крепят с двух сторон к металлическим площадкам. Подвижная площадка по отношению к неподвижной может отклоняться на угол α и β . При отклонении площадки 3 на угол α проба вначале на участке $c-d$ сжимается в продольном направлении, а затем изгибается, образуя на лицевой стороне поперечную складку. На участках $n-k$, в зоне шарнирного соединения площадок, проба материала продольно растягивается. Поскольку форма поперечного сечения резинового бруска изменилась (уменьшилась высота, но возросла ширина), по отношению к исходной при ($\alpha = 0^\circ$), это ведет к растяжению пробы в поперечном направлении.

При отклонении площадки 3 на угол β проба растягивается, изгибается на участке $c-d$ и сжимается на участке $n-k$. На боковой поверхности бруска на участке $cdnk$ при отклонении подвижной площадки на углы α и β образуются зоны сжатия и растяжения, которые циклично изменяются при движении площадки 3.

Значения α и β при проведении испытаний проб материалов постоянны. Пробы материалов испытывают до появления сквозных трещин, а также до заданного числа циклов с последующим расчетом устойчивости к многократному изгибу по показателю прочности при разрыве.

Для оценки стойкости покрытия кожи к многократному изгибу используют прибор ИПК-2М (рисунок 4.31).

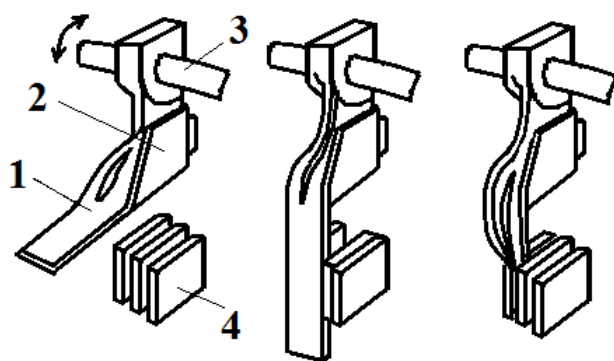


Рисунок 4.31 – Схема прибора ИПК-2М

Прямоугольная проба 1 вначале складывается пополам по длине лицевой стороны внутрь. Конец пробы крепится в верхние тиски 2, которые закреплены на подвижном валу 3. Затем оставшуюся часть пробы распрямляют и перегибают пополам по длине пробы лицом наружу. Второй конец пробы крепится в нижних тисках 4.

При движении верхних тисков образовавшаяся на пробе при заправке складка перемещается по пробе от верхнего до нижнего зажимов («бегущая складка»). Римскими цифрами показана последовательность заправки проб в тиски прибора. Испытание проб материалов проводят до появления трещин на лицевой поверхности. Контроль осуществляют через заданное число циклов испытаний.

Устойчивость покрытия кожи к многократному изгибу (кроме лаковых) выражают в баллах: 4 – отсутствие трещин; 3 – мелкие трещины; 2 – мелкие трещины без нарушения покрытия; 1 – выраженная трещина с разрушением поверхности кожи или осыпание покрытия. Момент появления трещин с разрушением поверхности кожи или осыпания покрытия характеризует долговечность лицевого слоя.

Испытание картонов на многократный изгиб проводят на приборе, схема которого изображена на рисунке 4.32.

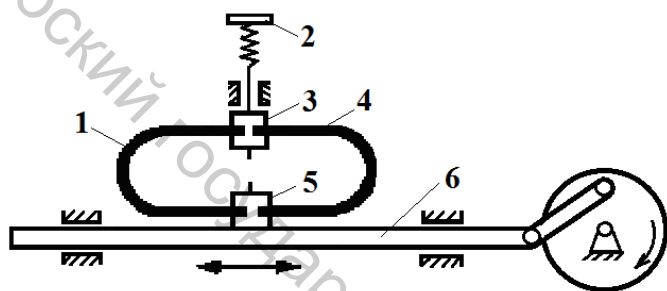


Рисунок 4.32 – Схема прибора для испытания картонов на многократный изгиб

Пробы картона 1 и 4 крепятся в неподвижный 3 и подвижный 5 зажимы. Подвижный зажим крепится на тяге 6 кривошипно-шатунного механизма. Радиус кривизны пробы при многоцикловом испытании задается при помощи маховичка 2, соединенного с неподвижным зажимом 3.

Величина внутреннего радиуса пробы должна быть такой, чтобы деформация сжатия внутреннего слоя проб составляла 4 % от ее длины. Это значение приблизительно соответствует деформации стельки при изгибе обуви.

Испытание проб резин на поперечный изгиб проводят на приборе Торренса (рис. 4.33).

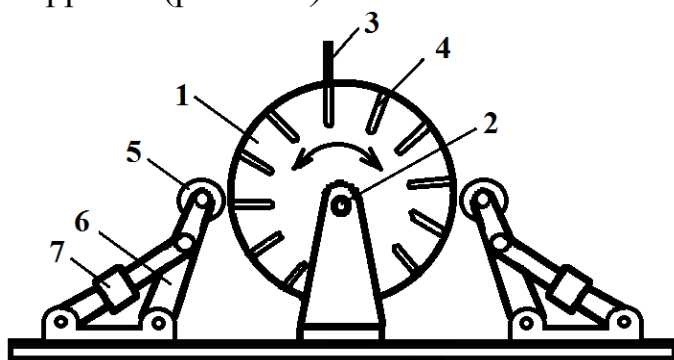


Рисунок 4.33 – Схема прибора Торренса

Проба материала 3 прямоугольной формы крепится в прорези 4 диска 1, укрепленного на валу 2. Изгиб проб происходит о вращающиеся ролики 5. Величина радиуса изгиба регулируется путём изменения расстояния между диском 1 и роликами 5 при помощи стойки 6 и тяги 7.

Испытания при знакопеременном изгибе и вращении осуществляют на приборе, изображенном на рисунке 4.34.

Проба 6 цилиндрической формы крепится в зажимы 1 и 2. Устройством 5 для крепления зажима 2 на секторе 3 задают угол изгиба α и одновременно величину предварительной деформации растяжения внешней и сжатия внутренней поверхностей пробы материала. Устрой-

ство 5 с зажимом 2 фиксируют в отверстиях 4.

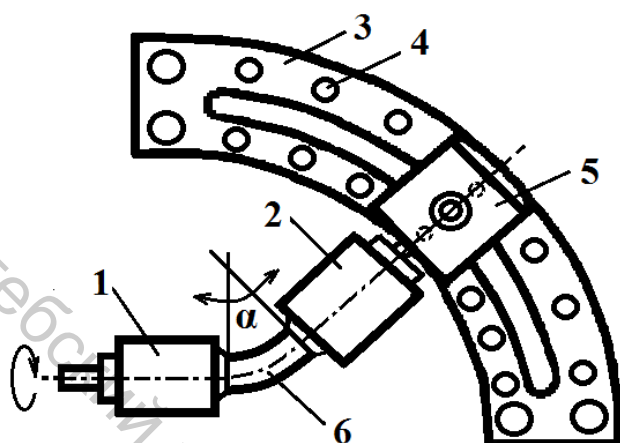


Рисунок 4.34 – Схема прибора для испытания материалов на знакопеременный изгиб с вращением

При вращении зажима 1 происходит циклическое растяжение и сжатие боковой поверхности пробы материала.

Испытания на указанных приборах осуществляют до разрушения или до определенного количества циклов воздействия внешней силы на пробы с последующим определением показателей, характеризующих свойства материалов при многократном действии внешней силы.

4.2.3 Свойства материалов при сжатии

Деформация сжатия возникает в материалах при действии сил, направленных перпендикулярно его плоскости. Этот вид деформации возникает, как правило, в деталях низа обуви.

Для характеристики свойств материалов при сжатии используются показатели:

– **Абсолютная деформация сжатия**

$$\Delta h = h - h_1, \quad (4.69)$$

где h и h_1 – толщина пробы материала до и после сжатия.

– **Относительная деформация сжатия, %**

$$\varepsilon_{сж} = 100 \Delta h / h. \quad (4.70)$$

– **Предел прочности, $\sigma_{сж}$, МПа**

$$\sigma_{сж} = \frac{P_{сж}}{F}, \quad (4.71)$$

где $P_{сж}$ – усилие при сжатии, Н; F – площадь поперечного сечения пробы материала, мм².

– **Условный модуль упругости и условная жесткость при сжатии.**

– **Остаточная деформация при сжатии, $\varepsilon_{ост.сж}$, %**

$$\varepsilon_{ост.сж} = 100 \cdot \Delta h / h_1 . \quad (4.72)$$

Для большинства обувных материалов предел прочности при сжатии в 3–10 раз превышает предел прочности при растяжении.

При сжатии материалов волокнистой и волокнисто-сетчатой структур (кож, текстильных материалов и др.) изменение размера пробы материала связано со сближением структурных элементов друг относительно друга. При этом происходит нарушение физико-механических и физико-химических связей между ними. Последующее деформирование материала приводит к деформации полимерного вещества материала и разрушению химических связей.

Величина деформации при разрушении жестких кож составляет 55–75 % от толщины пробы.

Сжатие материалов монолитной структуры связано со сближением макромолекул и надмолекулярных образований, являющихся основными структурными элементами материала. Предел прочности при сжатии у синтетических материалов монолитной структуры выше, чем у пористых материалов. Чем ниже пористость материала, тем больше механической энергии требуется приложить для его деформирования и разрушения.

Прочность при сжатии зависит от особенностей строения материала. Так, предел прочности при сжатии у монолитных резин более 1000 МПа, что в несколько раз больше, чем у жестких кож и картонов.

Сжатие может быть *стесненное* или *свободное*.

При стесненном сжатии (рисунок 4.35 а) наблюдается изменение объема материала, так как уменьшение толщины происходит при сохранении площади поперечного сечения пробы.

При свободном сжатии (рисунок 4.35 б) изменение объема пробы материала связано с его строением:

– если материал имеет монолитную структуру, то изменение объема не наблюдается ввиду увеличения площади поперечного сечения пробы;

– если материал имеет пористую структуру, то при сжатии будет наблюдаться изменение объема пробы материала, несмотря на изменение исходной площади, что связано со сближением структурных элементов и снижением пористости материала.

При стесненном сжатии необходимо затратить больше механической энергии для разрушения, чем при свободном сжатии.

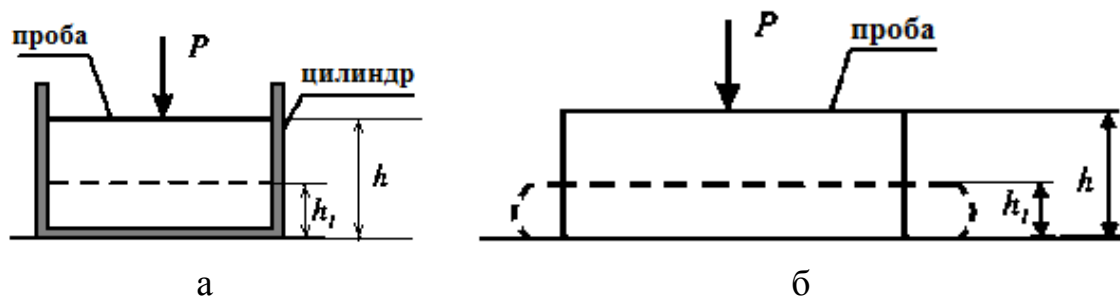


Рисунок 4.35 – Сжатие материалов: а – стесненное, б – свободное

Стесненное сжатие испытывают внутренние детали обуви (вкладная и основная стелька), свободное сжатие – подошва, каблуки, набойки. Поэтому к подошвенным материалам предъявляются повышенные требования к показателям механических свойств при сжатии.

Толщина материала h_i не должна превышать нормируемой величины при заданном значении напряжения сжатия $\sigma_{сж}$, так как слишком высокое значение приводит к эффекту распластывания подошвы (потери формы). Остаточная деформация при сжатии для материалов низа обуви не должна превышать 15–30 %.

Свойства гидрофильных материалов (кожа, картон) при сжатии существенно зависят от влажности. Увеличение влагосодержания кож хромрастительного дубления с 10 % до 44 % приводит к уменьшению предела прочности при сжатии более чем в два раза, что связано с тем, что при увлажнении снижаются силы когезии между макромолекулами.

Одной из характеристик материалов при сжатии является твердость. **Твердость**, H , Па – характеризует сопротивление материала вдавливанию. Определяется двумя методами:

1. Относительным на твердомере ТМ-2 вдавливанием иглы (твердость по Шору). Твердость определяется усилием, затраченным на вдавливание иглы в материал, выражается в условных единицах от 0 до 100.

2. Абсолютным на твердомере ТШМ-2 вдавливанием шарика (твердость по Джонсу). Основан на том, что в пробу материала вдавливают стальной шарик силой 1 даН и по истечении 30 с измеряют глубину его погружения. Твердость вычисляют по формуле

$$H = P / (\pi \cdot d \cdot \delta), \quad (4.73)$$

где d – диаметр шарика; δ – глубина погружения шарика в материал через 30 с; P – сила.

Твердость материалов, имеющих монолитную структуру, определяется с применением индентора в форме шара диаметром 5 мм. Если материалы имеют пористую или волокнистую структуру, диаметр шара равен 10 мм.

Для синтетических материалов монолитной структуры твердость изменяется в пределах от 2 МПа до 4 МПа, а пористых структур – от 0,6 МПа до 1 МПа и зависит от их средней плотности. Для монолитных резин твердость, измеренная относительным способом на приборе ТМ-2, составляет 70–85 усл. ед.; для пористых – 40–70 усл. ед.; кожволонна – 80–95 усл. ед.; стиронипа – 65–85 усл. ед.; полиуретана – 55–75 усл. ед.

Для жестких кож твердость изменяется в широких пределах от 5,6 МПа до 51,1 МПа и зависит от назначения и топографии.

Снижение твердости материалов низа обуви увеличивает амортизационные свойства обуви, уменьшает утомляемость стопы при ходьбе и беге. Однако снижение твердости возможно только до определенного предела, который лимитируется величиной остаточной деформации материала при сжатии.

Твердость влияет на износ материалов при механическом истирании: чем выше твердость, тем меньше износ.

У жестких кож увеличение влажности приводит к снижению их твердости и, как следствие, износостойкости.

Твердость синтетических материалов для деталей низа обуви зависит от вида полимера и температуры окружающей среды. При понижении температуры твердость всех материалов, независимо от их химического состава и строения, возрастает.

4.3 Износостойкость материалов

4.3.1 Износостойкость материалов при истирании: методы и средства испытаний

Износостойкостью называют способность материалов противодействовать комплексному действию различных факторов в процессах хранения, технологической обработки и эксплуатации изделий.

Изнашиванием материала называют процесс постепенного его разрушения при эксплуатации изделия.

Износостойкость материалов зависит от их макро- и микроструктуры, химического состава, особенностей производства и других факторов.

Результатом изнашивания является **износ**. Износ материалов проявляется в изменении их внешнего вида, структуры и свойств и может приводить к их разрушению. В ряде случаев изменения свойств материалов делают невозможным дальнейшую эксплуатацию изделия, хотя оно еще не разрушено.

Износ материалов наступает в результате действия следующих

факторов:

- *механических* – истирание и потеря прочности от многократных воздействий растягивающих, сжимающих, изгибающих усилий и т. п.;
- *физико-химических* – действие света, влаги, температуры, воздуха, кислорода, озона, пота, агрессивных сред и т. п.;
- *биологических* – воздействие микроорганизмов, вызывающих процесс гниения материалов.

Устойчивость материалов к износу определяет долговечность изделий. **Долговечность** – это время с момента нагружения до момента разрушения материалов.

Для всех изделий легкой промышленности основным фактором износа является механический – утомление и истирание.

Утомление – возникновение изменений свойств материалов при многократном циклическом нагружении (растяжении, сжатии, изгибе и др.), приводящее к накоплению исчезающих деформаций без существенной потери массы.

Истирание – механическое разрушение поверхностного слоя материалов при внешнем трении, сопровождающееся потерей массы.

Под воздействием механических факторов износа на поверхности применяемых материалов появляются царапины, сдиры, потертости, исчезающие складки, меняются геометрические размеры деталей, форма и внешний вид одежды, обуви и кожгалантерейных изделий.

Наиболее значительным видом механического износа материалов легкой промышленности является истирание.

При эксплуатации изделий происходит непрерывный контакт материалов изделия с телом человека, между материалами одежды и обуви и опорной поверхностью. При взаимодействии поверхностей и их относительном движении происходит истирание материалов.

Истирание является сложным видом разрушения материалов. На интенсивность истирания влияют как природа поверхностных слоев, так и процессы, протекающие в зонах контакта с истирающим элементом.

Различают два вида механического истирания: усталостное и абразивное.

Усталостное истирание имеет место при истирании материала по тупым выступам истирающего тела (контртела) постоянной силой трения в результате многократных нагружений зон контакта поверхностного слоя материала деформациями сжатия, растяжения и сдвига, при действии которых возможны отделение частиц, расслаивание, разрыхление и разрушение деталей изделия.

Абразивное истирание происходит в результате разрушения материала острыми выступами твердого истирающего тела (микрорезания) при большой силе трения и при контактном напряжении, превы-

шающем прочность истираемого материала. При абразивном истирании твердость истирающего тела (абразива) намного превосходит твердость истираемого материала.

Для швейных изделий наиболее характерен усталостный вид механического истирания, а для материалов обувных и кожгалантерейных изделий возможны как усталостное, так и абразивное истирание и их сочетание.

Характеристиками свойств материалов при истирании являются:

– **Число циклов**, n , до появления внешних повреждений материала (дыры).

– **Время истирания**, τ , до появления внешних повреждений поверхности материала (мин, ч, дни).

– **Коэффициент устойчивости к истиранию**, K_y

$$K_y = \frac{n}{\rho_s}, \quad (4.74)$$

где ρ_s – поверхностная плотность материала.

– **Коэффициент сопротивления истиранию**, K_c , Дж/мм³

$$K_c = \left(\frac{A_T}{\Delta V} \right) \cdot k, \quad (4.75)$$

где A_T – работа трения; ΔV – уменьшение объема материала; k – коэффициент, учитывающий свойства поверхности абразива.

– **Скорость истирания** (износа) материала, v

$$v = \frac{\Delta h}{\tau} \quad \text{или} \quad v = \frac{\Delta h}{n}, \quad (4.76)$$

где Δh – изменение толщины материала, мм, $\Delta h = h_0 - h_1$, h_0 ; h_1 – толщина материала до и после истирания, мм; τ – время истирания (с, мин, ч, дни); n – число циклов истирания.

– **Износостойкость материала**, I , час/мм – величина, обратная скорости истирания

$$I = \frac{n}{\Delta h} \quad \text{или} \quad I = \frac{\tau}{\Delta h}. \quad (4.77)$$

• **Коэффициент сохраняемости свойств**, k_c , учитывающий изменение свойств материала до и после истирания по выбранному показателю

$$k_c = \frac{P_1}{P_0}, \quad (4.78)$$

где P_0, P_1 – показатель свойств материала до и после истирания.

Истираемость обувных материалов определяется на разных приборах в зависимости от их вида и назначения. Принципиальные схемы наиболее распространенных приборов приведены на рисунке 4.36.

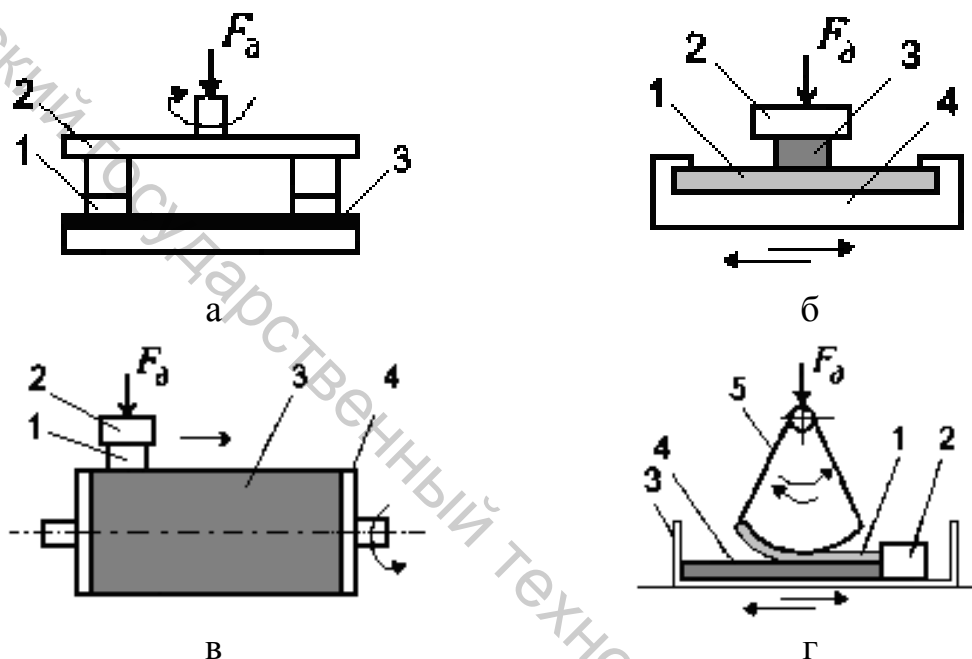


Рисунок 4.36 – Схемы приборов для определения истираемости материалов: а – текстильных материалов, б – картонов, в – полимеров для низа обуви, г – жестких кож и синтетических материалов

Принципиальная схема прибора для истирания текстильных полотен изображена на рисунке 4.36 а. Проба материала 1 крепится в держателе 2. Держатели установлены на вращающемся диске. Проба материала прижимается к абразиву 3, закрепленному на неподвижном диске. В качестве абразива в зависимости от вида испытываемого материала может выступать наждачный камень, корундовые или металлические поверхности, капроновые щетки или текстильные материалы, например серошинельное сукно.

Испытание картонов производят на приборе ИКС-2, схема которого представлена на рисунке 4.36 б. Проба картона 1 крепится в зажиме 4, который совершает возвратно-поступательные движения относительно абразива 3 (монолитной резины), закрепленного в держателе 2.

Для испытания материалов для деталей низа обуви применяют прибор, на котором истирание пробы происходит по возобновляющейся поверхности абразива (рис. 4.36 в). Проба 1 крепится в держателе 2.

Держатель с пробой двигается по плоскости абразива 3, закрепленного на вращающемся барабане 4. При данной схеме испытаний не происходит засорения (забивания) абразивного материала остатками испытываемой пробы, как на приборах, изображенных на рисунке 4.36 а, б.

Испытание подошвенных кож и синтетических материалов для низа обуви осуществляется на приборе ИКВ, созданным А. И. Поздняком (рис. 4.36 г). Проба 1 одним концом крепится в зажиме 2, а второй конец закрепляется в сегменте 5. Зажим 2 установлен в ванне 3. Ванна может совершать возвратно-поступательные движения. При движении ванны сегмент 5, укрепленный на оси, совершает колебательные движения в плоскости пробы материала. При одновременных движениях ванны и сегмента проба материала при взаимодействии с абразивом 4 изгибается. В качестве абразива используют мокрый или сухой песок. Этот способ испытания имитирует износ подошв при ношении обуви.

Износостойкость текстильных материалов зависит от следующих факторов:

- рельефа поверхности тканей и её опорной поверхности;
- поверхностной плотности;
- вида волокна;
- способа отделки;
- загрязняемости материалов.

При взаимодействии тканей с поверхностью абразива наибольшему воздействию в начальной стадии подвержены выступающие структурные элементы – гребни нитей. Ткани, имеющие высокий рельеф, истираются значительно быстрее, чем ткани главных переплетений.

В процессе истирания происходит вырывание волокон из нитей, что приводит к разрыхлению поверхности ткани, ослаблению сил связей между нитями основы и утка. Толщина ткани в начальной стадии увеличивается, а затем падает.

С увеличением поверхностной плотности тканей их износостойкость возрастает. Текстильные материалы, изготовленные из волокон с высокими эластическими свойствами (лавсан, капрон), изнашиваются медленнее, чем материалы, изготовленные из более жестких волокон (например, льна). Обработка текстильных материалов аппретами, лаками, латексами увеличивают износостойкость материалов.

Загрязнение текстильных полотен уменьшает износостойкость. Твердые абразивные частички в процессе трения при многократном деформировании структуры царапают поверхность волокна, в результате чего на нем образуются трещины, снижающие прочностные свойства волокон.

При истирании текстильных полотен на поверхности материала образуются *пилли* – комочки спутанных волокон, удерживающиеся на

поверхности так называемыми якорными нитями. В наибольшей степени пиллингуемости подвержены текстильные материалы из синтетических волокон.

На пиллингуемость существенно влияют плотность и структура переплетения нитей в материале – более высокая степень скрепления структурных элементов дает меньшую пиллингуемость. Для снижения пиллингуемости материалы обрабатывают связующими и реагентами, препятствующими проникновению волокон на поверхность изделия.

Пиллингуемость материалов определяют на приборе ТН-1М. Критерием является количество пиллей на 10 см^2 после определенного числа циклов истирания.

Износостойкость картонов при истирании в увлажненном состоянии характеризуется показателем *скатываемость*, мм/мин

$$c = (h - h_1) / \tau, \quad (4.79)$$

где h и h_1 – толщина пробы увлажненного картона в течение 24 часов до и после испытаний.

Картоны однослойного отлива имеют более низкую скатываемость (1–1,5 мм/мин), чем картоны многослойного отлива (2–4 мм/мин), так как сцепление волокон у однослойных картонов выше, чем в многослойных. В воздушно-сухом состоянии картон не скатывается.

Истираемость кож зависит от метода дубления, топографического участка и влажности.

Наиболее высокая стойкость к истиранию отмечается у кож титанового, хромтитанового и хромового методов дубления. Лицевой слой кожи истирается значительно быстрее, чем сетчатый. Наиболее устойчива к истиранию чепрачная часть кожи. При увлажнении кожи её износостойкость снижается, так как ослабляются не только связи между волокнами, но и между молекулами полимерного вещества. Введение жирующих веществ снижает взаимодействие воды с кожей, и тем самым повышает её износостойкость.

Усталостный износ у подошвенных кож невозможен, так как кожа обладает высокими показателями предела прочности (при растяжении и сжатии) и твердости. При эксплуатации обуви возможен только абразивный износ кожаных подошв.

Сопротивление истиранию кож тесно связано с пределом прочности при сжатии. Чем выше предел прочности при сжатии, тем выше сопротивление истиранию.

На износостойкость синтетических материалов влияет их химический состав и строение (монолитное, пористое).

Резины и другие полимерные материалы более эластичны, имеют высокие значения показателя упругости при сжатии и растяжении по сравнению с натуральной кожей. Это приводит к тому, что площадь контакта подошвы из синтетических материалов, особенно пористых структур, с опорой больше, чем у кожаной. Увеличение площади контакта снижает давление грунта на материал, уменьшается сила трения, повышается износостойкость.

4.3.2 Стойкость материалов к старению, действию агрессивных сред, биологических агентов, поту

Под *старением* понимают любое изменение молекулярной, надмолекулярной или фазовой структуры полимерных материалов, приводящее к изменению (чаще ухудшению) физико-механических и любых других свойств материалов при изготовлении (переработке), хранении или эксплуатации изделий вследствие воздействия факторов окружающей среды.

Основную роль при старении играют процессы деструкции и сшивания.

Деструкция полимеров представляет собой разрушение макромолекул под действием различных внешних факторов, сопровождающееся уменьшением молекулярной массы полимера.

Сшивание (или структурирование) – это соединение макромолекул или их фрагментов, которое при старении осуществляется либо путем рекомбинации образовавшихся макрорадикалов, либо путем диспропорционирования с отщеплением низкомолекулярного вещества.

В зависимости от природы внешних воздействий выделяют деструкцию под действием физических, химических, а также биологических факторов.

К **физическим** факторам относят:

- тепло (термическая деструкция или тепловое старение);
- совместное действие тепла и кислорода (термоокислительная деструкция);
- свет (фотохимическая деструкция);
- проникающая радиация (радиационная деструкция);
- механическое воздействие – растяжение, сжатие, изгиб, кручение, сдвиг, истирание и др. (механодеструкция).

Под действием **химических** факторов происходят: окисление, гидролиз, ацидолиз, аминолиз и т. д.

К **биологическим** факторам относят деструкцию и хемодеструк-

цию, протекающие под действием ферментных систем, микроорганизмов, бактерий, грибов и т. п.

Старение изделий из полимерных материалов обычно осуществляется при комплексном воздействии нескольких факторов. Например, при эксплуатации изделия в окружающих атмосферных условиях на полимерные материалы действуют: УФ-облучение, перепады температур, влага, агрессивные среды и т. п.

Стойкость материалов к действию тепла, влаги, кислорода, озона испытывают в лабораторных и натуральных условиях.

Искусственное старение проводят в аппаратах искусственной погоды (везерометрах). В них образцы в зависимости от условий хранения и эксплуатации материала облучают кварцевыми лампами или лампами дневного света, обдувают, обрызгивают водой, то есть имитируют все изменения погоды в течение дня и ночи. Обычно длительность испытаний в везерометре не превышает 900 ч.

Кожа в нормальных условиях хранения устойчива к старению, сохраняет в течение 2–3 лет показатели основных свойств почти без изменений. В процессе хранения происходит небольшое уменьшение площади, толщины и массы кожи.

При высокой влажности воздуха в хранилище (более 80 %) и температуре более 25 °С свойства кожи существенно ухудшаются: падают прочность, удлинение, увеличивается жесткость, происходит деформация в виде коробления, появляется плесень. Сочетание высокой влажности и температуры способствует гидролизу кожи, чем объясняется ухудшение ее свойств. Определенную роль играют окислительные процессы в коже, проходящие под действием кислорода воздуха.

При атмосферном воздействии на ткани происходит деструкция волокон, сопровождающаяся появлением на поверхности тканей трещин, что увеличивает возможность доступа кислорода и влаги, ускоряет процесс разрушения.

Из натуральных волокон наиболее устойчивы к действию света волокна шерсти, наименее – волокна шелка. Низкой устойчивостью к атмосферным воздействиям обладают полиэфирные и полиамидные синтетические волокна.

На стойкость к старению влияет структура ткани: более устойчивы толстые плотные ткани, внутренние слои которых защищены от действия агрессивных атмосферных воздействий.

Главной причиной старения резин принято считать окисление. Наиболее устойчивы к окислению непредельные каучуки, обладающие двойными связями.

У большинства резин на основе синтетических каучуков при старении возрастает предел прочности при растяжении в результате одно-

временно протекающих процессов деструкции и структурирования с преобладанием последнего.

При действии света стареет, в основном, наружный слой резин, твердость которого повышается. Интенсивность старения резины резко повышается при ее деформировании. Тепловое старение резины изучают, выдерживая ее в термостате при температуре 70 °С в течение 72 ч.

Одним из видов старения резины является деструкция под действием озона. Концентрация озона в атмосфере воздуха невелика и зависит от климатических условий, времени года, наличия грозных разрядов. Концентрация озона в больших городах особенно велика на расстоянии 5–10 см от уровня земли, то есть в зоне, где эксплуатируется обувь. Под действием озона и напряжения материал растрескивается. На скорость озонного старения материалов влияют степень их деформации, температура среды и химическое старение полимера.

Стойкость резин к озонному старению зависит от их химического строения. Наиболее стойки к озонному старению насыщенные каучуки, резины со связями, малоактивными по отношению к озону (полиуретановые). Недостаточно стойки к действию озона изопреновые и бутадиен-стирольные каучуки.

Стойкость материалов к действию озона повышается при введении в них химически активных или инертных *антиозонантов*. Химически активные антиозонанты связывают озон раньше, чем он вступит в реакцию с макромолекулами полимера. Полученные продукты образуют на поверхности материала защитную пленку. К таким антиозонантам относятся различные амины, например, р-нафтиламин (неозон Д), производные фенола. Недостатком большинства химически активных антиозонантов является изменение цвета материала при их взаимодействии с озоном.

Инертные антиозонанты (парафин, воск и др.) не взаимодействуют с озоном, но, образуя на поверхности материала пленку, непроницаемую для озона, препятствуют озонному старению. Они эффективны только для материалов, работающих в статических условиях, так как динамические воздействия нарушают защитную пленку.

Искусственные кожи под действием атмосферных влияний стареют, что проявляется в повышении жесткости покрытия, появлении на нем трещин и пятен, миграции пластификаторов и других компонентов.

Основной причиной ухудшения показателей физико-механических свойств считают депластификацию полимера, особенно заметную в искусственных кожах с поливинилхлоридным покрытием.

Старение и разрушение полимерных материалов под действием различных биологических агентов (ферменты, грибки, бактерии, микроорганизмы) называют *биохимической коррозией* или микробиологи-

ческой деструкцией.

В результате биохимической коррозии происходит уменьшение массы материала, ухудшаются его физико-механические свойства, изменяется цвет, внешний вид, фактура поверхности, возможно появление пятен, слизи, запаха, микротрещин и т. п.

По устойчивости к действию микроорганизмов все материалы делят на три группы:

- 1) фунгицидные;
- 2) фунгинертные, которые не являются питательной средой для грибов, но и не препятствуют их развитию вследствие наличия загрязнений;
- 3) негрибостойкие, являющиеся питательной средой для плесневых грибов.

Многие материалы для изделий из кожи относят к третьей группе, то есть они являются негрибостойкими. При воздействии плесени на кожу уменьшается её прочность и содержание в ней жира, увеличивается жесткость, появляются пятна.

Винилискожа-ТР перчаточная под действием плесневых грибов через 90 суток хранения теряет 57 % прочности.

Многие полимерные материалы, например, из лавсана или ПВХ, в достаточной степени устойчивы к биохимической коррозии. Однако одной из основных причин проявления деструкции является присутствие в структуре полимера и материала на его основе компонентов или примесей, таких как пластификаторы, наполнители, красители, пигменты, стабилизаторы и др.

Наличие в полимерном материале физических микронеоднородностей (поры, пигменты, наполнители и др.) приводит к более быстрому прониканию микроорганизмов, ферментов и других биологически активных веществ по границам раздела фаз внутрь полимера и его преждевременному старению.

Для изделий, эксплуатируемых в условиях жаркого и влажного климата, необходимо подбирать материалы с фунгицидными или фунгинертными свойствами.

Для стабилизации свойств полимерных материалов от воздействия биохимической коррозии их обрабатывают специальными составами, содержащими биохимически активные добавки:

- *антисептики* – для нейтрализации микроорганизмов;
- *бактерициды* – для борьбы с бактериями;
- *фунгициды* – против действия грибковой плесени;
- *инсектициды* – средства против насекомых.

Высокой активностью по отношению к смеси культур плесневых грибов и бактерий для бесцветных полимерных материалов из ПВХ

обладают алкильные соединения олова. Например, бутильные производные олова хорошо совмещаются с ПВХ, оказывая фунгицидное действие, еще придают материалу на его основе свето- и термостойкость.

Плеснестойкость материалов оценивают по изменению характера поверхности после обработки ее грибами. Например, для кожи принят следующий метод испытаний. Споры плесневых грибов берут с заплесневевших кож и заливают специальной средой. Образцы материала увлажняют полученной суспензией спор плесневых грибов и помещают на 19 дней в эксикатор с температурой 30 °С. Кожа считается выдержавшей испытания на плеснестойкость, если пораженная плесенью площадь за период испытания не превышает 5 % общей площади.

Потостойкостью называют устойчивость обувных материалов при эксплуатации обуви к действию пота человека.

Пот человека представляет собой бесцветную жидкость, состоящую из воды (98–99 %), хлорида натрия, мочевины, молочной кислоты и других веществ.

Потовыделения адсорбируются материалом. Их жидкая фаза частично испаряется, а твердая, представляющая собой различные соли, витамины и другие вещества, отлагается на поверхности деталей или в их толще. Значительная часть этих веществ является питательной средой для бактерий, что вызывает микробиологическую деструкцию материалов.

Потостойкость материалов оценивают путем выдерживания их в среде искусственного пота, сушки и определения коэффициента потостойкости, представляющего собой отношение пределов прочности или модулей упругости при растяжении образцов после воздействия на них потом и дистиллированной водой.

Некоторые виды изделий из кожи (например, рабочая обувь и перчатки) могут подвергаться воздействию агрессивных сред (кислот, щелочей, окислителей и т. п.), вызывающих хемодеструкцию материалов. Действие кислот и щелочей ускоряет гидролиз полимеров, сопровождающийся изменением механических свойств материалов.

Стойкость материалов к действию агрессивных сред обеспечивается созданием на их основе стойких к хемодеструкции полимеров и других компонентов, а также введением различных добавок.

5 КОЖЕВЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

5.1 Строение и классификация кож

5.1.1 Сырье для производства кож

Кожа – один из наиболее старейших и известных материалов, используемых человеком для производства обуви и кожгалантереи. Технология её производства и использования насчитывает не одно тысячелетие. Считается, что человек научился выработывать (дубить) кожу раньше, чем пахать.

Кожа является единственным из существующих полимерных материалов, из которой можно изготовить практически любую деталь обуви. В последние 60 лет интенсивное развитие химии и физики позволило получить ряд искусственных и синтетических материалов для производства обуви и объемы применения натуральных кож, особенно учитывая её дефицитность и высокую стоимость, несколько сократились. Однако она все равно до сих пор остается самым важным и значительным материалом для изготовления обуви и кожгалантереи.

Кожа – материал, полученный из дермы шкур животных в результате их механической и физико-химической обработки.

Для производства кож применяют шкуры млекопитающих, пресмыкающихся, рыб и птиц.

Промышленное производство кож в Республике Беларусь осуществляется, в основном, из трех видов сырья:

- Шкуры крупного рогатого скота (КРС) – коров. Составляют более 50 % от общего количества перерабатываемого кожевенного сырья.
- Шкуры мелкого рогатого скота (МРС) – овец и коз.
- Шкуры свиней – занимают второе место по объемам переработки, после шкур КРС.

Шкуры КРС в зависимости от возраста и пола животных делят на:

- *опоек* – шкуры телят, питающихся молоком, с первичной нелинявшей шерстью, с плотной кожной тканью, площадью 60–80 дм²;
- *выросток* – шкуры телят и бычков с переходной при линьке шерстью, которые осваивают растительную пищу, при массе в парном состоянии до 10 кг, с менее плотной чем у опойка кожной тканью, площадью 90–150 дм²;
- *полукожник* – шкуры бычков и подтелков в возрасте до года, которые полностью освоили растительную пищу, с массой в парном состоянии от 10 до 13 кг, площадью 120–200 дм²;
- *бычок* – шкуры молодых бычков (возрастом более 10 месяцев), с массой в парном состоянии от 13 до 17 кг, площадью 225–240 дм²;

– *яловка* (шкуры коров), *бычина* (шкуры кастрированных быков), *бугай* (шкуры некастрированных быков) – шкуры половозрелых животных легких, средних и тяжелых развесов (с массой в парном состоянии от 17 до 25 кг и выше), площадью 240–480 дм².

Шкуры крупного рогатого скота массой от 2 кг до 10 кг – относят к мелкому сырью, массой от 10 кг до 17 кг – к среднему, от 17 до 25 кг – к крупному сырью.

Сырьем для производства кож из мелкого рогатого скота являются козы и овцы. Если кожи получены из шкур коз площадью до 60 дм², то такую кожу называют *шевро*, а из шкур площадью свыше 60 дм² – *козлина*. Традиционно считаются наиболее ценными видами кож. Имеют красивый внешний вид, мягкие, эластичные и достаточно прочные.

Кожы, полученные из шкур овец, называются *шеврет* – характеризуются низкими механическими свойствами (невысокой прочностью, повышенной тягучестью), используются, в основном, для производства кожгалантереи и одежды.

Сырье для производства кож из шкур диких и домашних свиней подразделяется в зависимости от возраста и пола животных на мелкое, площадью 30–70 дм², среднее – 70–120 дм², крупное – 120–200 дм². Это наименее ценные виды сырья, по сравнению со шкурами крупного и мелкого рогатого скота. Отличаются некрасивым внешним видом, повышенной сухостью и жесткостью, высокой водопроницаемостью. Применяются, в основном, для изготовления деталей подкладки и стелечных кож. С облагороженной лицевой поверхностью могут использоваться и для производства деталей верха.

Наряду с перечисленными видами кожевенного сырья в ограниченных размерах применяются шкуры лошадей и жеребят, оленей, верблюжат, собак, тюленей, рыб, ящериц, змей и др.

5.1.2 Строение и химический состав шкур животных

В общем случае шкура животного представляет собой целостную систему эпителиальной, соединительной, мышечной и нервной тканей, состоящих из клеточных элементов, волокнистых образований и основного межклеточного аморфного вещества.

80 % шкуры животных составляет вода.

Все анализы шкур производят с высушенной навеской, то есть влага не учитывается.

Соотношение плотных веществ в шкуре следующее:

100 % = белки + жиры + минеральные вещества.

Для шкуры КРС это соотношение имеет вид

$$100 \% = 93 \% + 5 \% + 2 \%$$

Для свиной шкуры

$$100 \% = 74 \% + 25 \% + 1 \%$$

Основную часть шкуры составляют белки (чем больше содержится белков, тем выше прочность):

1. Волокнистые (коллаген, эластин, ретикулин, кератин). Химическую основу данных белков составляют остатки α – аминокислот.
2. Глобулярные (мукоиды, глобулины, альбумины, муцины).

Шкуры животных состоят из следующих слоев (рис. 5.1):

- волосяного покрова;
- верхнего слоя – эпидермиса I;
- среднего слоя – дермы II;
- нижнего слоя – подкожной клетчатки III.

Для производства готовой кожи используется только средняя часть шкуры – дерма, а остальные составляющие шкуры удаляются в процессе обработки.

Волосяной покров образуется очень большим количеством волос 1, состоящих из белка – кератина. Волос крепится в волосяной сумке 2, расположенной в дерме под углом к поверхности шкуры.

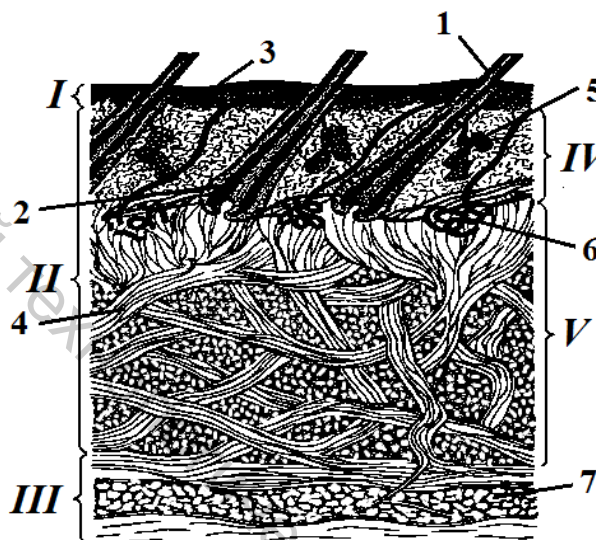


Рисунок 5.1 – Схема строения шкуры животного: 1 – волос, 2 – луковица волоса, 3 – наружный слой, 4 – пучок коллагеновых волокон, 5 – сальные железы, 6 – потовые железы, 7 – жировые отложения

Эпидермис – поверхностный слой шкуры, расположенный непосредственно под волосяным покровом. Его толщина зависит от густоты волосяного покрова: чем он гуще, тем эпидермис тоньше. Он состоит из рядов эпителиальных клеток и подразделяется на 2 слоя:

- наружный (*ороговелый*) слой;
- внутренний (*ростковый*) слой.

Толщина эпидермиса в хребтовой части шкур, в зависимости от вида и возраста животного, лежит в пределах от 0,5 % до 5,0 % от толщины всей шкуры.

Эпидермис не имеет ровной границы с дермой и связан с ней волосяными сумками 2, железами (потовыми 6, сальными 5) и сосочками, которые питают ростковый слой клеток эпителия эпидермиса. В разных шкурах расположение, величина и форма сосочков дермы, внедряющихся в эпидермис, различны.

В процессе производства кожи волосяной покров и эпидермис удаляются, и на лицевой поверхности остается характерный рисунок – меря.

Меря – естественный рисунок на лицевой поверхности кожи, образованный в результате удаления эпидермиса, волоса и частичного срезания сосочков. По виду мерей можно идентифицировать сырье, из которого была выработана кожа. Так:

- у кож КРС меря мелкая (пылевидная),
- у кож мелкого рогатого скота – средняя (зернистая),
- у свиных кож, рептилий, рыб и птиц – крупная (ячеистая или крупнозернистая).

Меря свиных кож считается некрасивой (неблагородной), поэтому в процессе кожевенного производства её стараются изменить – облагораживают: лицевую поверхность кожи сошлифовывают и наносят искусственный лицевой слой, который тиснят плитами под мерю КРС или мелкого рогатого скота.

Дерма – основной слой шкуры, составляющий 95–99 % ее толщины, образованный переплетением волокон:

- коллагена (составляют 90–98 % от всех волокон);
- эластина (1–5 %);
- ретикулина (0,5–1 %).

Также в дерме содержатся глобулярные белки (2,8–4,8 %), которые в процессе производства кожи удаляются.

Коллаген (с лат. – «кледающий») – «белок жизни» – является основой всего живого. До сих пор в искусственных условиях не получен. Относится к простым белкам (протеинам), состоящим из аминокислотных остатков, соединенных пептидными связями.

Химический состав основного белка дермы – коллагена, включает в качестве основных элементов:

- углерод (50–51 %);
- кислород (25 %);
- азот (18 %);
- водород (65 %);
- серу (0,3 %).

Химическая формула коллагена имеет вид



где $R^1, R^2 \dots$ – остатки 22-х аминокислот, среди которых: оксипролин, гликоколь (аминоуксусная кислота), глутаминовая кислота, лизин и др.

В коллагене полипептидная цепь имеет форму спирали. Макромолекула коллагена образована тремя такими цепями, образующими в пространстве винтовую линию и перевивающимися друг с другом, соединенными между собой водородными связями (рис. 5.2)

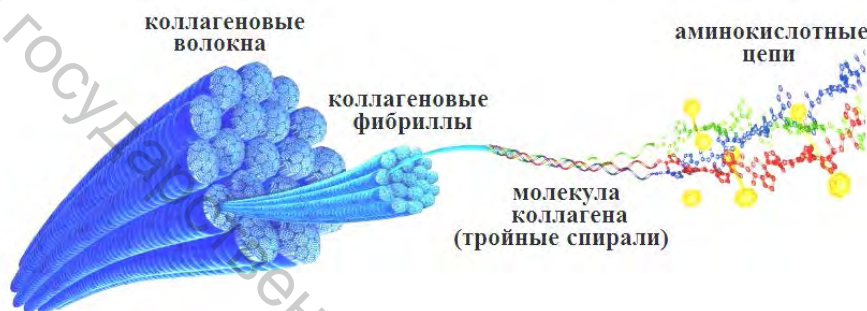


Рисунок 5.2 –Строение коллагеновых волокон

Пучки коллагеновых волокон формируются по следующей схеме:

1. Первичная структурная единица – фибрилла – диаметр до 0,1 мкм.
2. 200–3000 фибрилл образуют элементарное волокно с диаметром поперечного сечения около 5 мкм.
3. 30–300 элементарных волокон переплетаются и образуют пучки волокон с диаметром около 200 мкм и длиной до 50 мм.

Фибрилла – протяженный агрегат параллельно упакованных макромолекулярных цепей со сложной внутренней структурой и более и менее четкими боковыми границами. Для них характерны: наличие достаточно четких боковых границ, периодичность чередования кристаллических и аморфных участков и преимущественная ориентация макромолекул вдоль большой оси фибриллы.

Образование фибриллярных надмолекулярных структур высокого порядка характерно для биологических систем. Биологические фибриллярные структуры отличаются строгой периодичностью. Для белковых молекул кератина и коллагена присуще многостадийное образование спирально-фибриллярной структуры. Так, молекулы кератина имеют конформацию спирали, но получить их отдельно можно только в определенных условиях. Это связано со спонтанной агрегацией отдельных молекул с образованием тройной спирали. Такую систему из трех спиральных цепей, закрученных в спираль, называют *протофибриллой*.

В свою очередь протофибриллы, агрегируясь, превращаются в *микрофибриллу*, которая состоит из двух протофибрилл, окруженных внешним кольцом из девяти протофибрилл. Значит, микрофибрилла содержит одиннадцать протофибрилл. В состав протофибрилл и микрофибрилл входят белковые молекулы, содержащие небольшое количество цистина (серосодержащая аминокислота), поскольку белки с большим содержанием цистина не способны образовывать регулярную кристаллическую структуру и существуют в аморфном состоянии, являясь связующим веществом для микрофибрилл.

Микрофибриллы находятся в виде пучков, образуя с помощью связующих *макрофибриллы*. Макрофибриллы располагаются параллельно оси волокна. Связующее вещество белка заполняет пространство между микро- и макрофибриллами и таким образом связывает всю систему. Подобная схема образования фибриллярных структур по принципу сборки, по-видимому, характерна для всех биологических фибриллярных систем.

Размеры фибрилл и их число в элементарных волокнах отличается не только у шкур различных животных, но даже в пределах одной шкуры в зависимости от топографического участка.

Характер переплетения пучков волокон зависит от их месторасположения на шкуре, вида животного и его возраста.

Различают следующие виды переплетений коллагеновых волокон:

- ромбовидное (рис. 5.3 а);
- петлистое (рис. 5.3 б);
- горизонтально-волнистое (рис. 5.3 в).

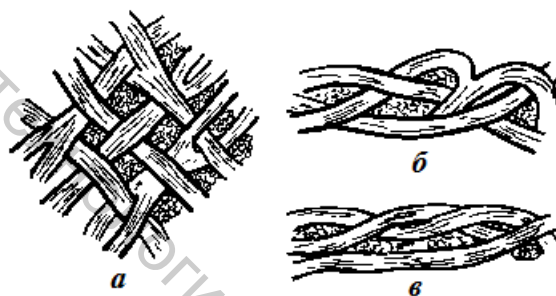


Рисунок 5.3 – Виды переплетения пучков коллагеновых волокон: а – ромбовидное, б – петлистое, в – горизонтально-волнистое

Эластиновые волокна пучков не образуют, но, разветвляясь, создают густую сетку переплетений в верхнем слое дермы, прежде всего вокруг и вдоль волосяных сумок и кровеносных сосудов. От коллагеновых волокон они отличаются меньшей толщиной и извитостью, большим удлинением при небольших нагрузках, более высокой прочностью и химической стойкостью.

Ретикулиновые волокна сравнительно короткие, пронизывают всю дерму. Особенно их много на границе между дермой и эпидермисом. Они образуют сетчатые оболочки вокруг коллагеновых волокон.

Дерма состоит из *сосочкового* и *сетчатого* слоев.

Нижней границей сосочкового слоя является плоскость, которая проходит на уровне окончания волосяных сумок.

Исключение составляют шкуры свиней, у которых волосяные сумки залегают под дермой в жировом слое, поэтому для данных шкур деление дермы на сосочковый и сетчатый слои не производится.

Толщина сосочкового слоя у шкур КРС составляет 20–30 % от толщины дермы, у мелкого рогатого скота – 40–60 %.

Соотношение между сетчатым и сосочковым слоями зависит от вида, пола и возраста животного и определяет свойства готовых кож.

Для сосочкового слоя характерно повышенное содержание *эластиновых* волокон, образующих густую разветвленную сеть. В сосочковом слое расположены потовые и сальные железы, волосяные сумки и мускулы, управляющие волосами, а также кровеносные сосуды, нервные окончания и межклеточное вещество.

Пучки коллагеновых волокон в верхней части слоя расположены параллельно поверхности шкуры, а в нижней – вертикально или наклонно. Эти пучки волокон входят в эпидермис выступами, которые называют *сосочками*.

Сетчатый слой, в основном, состоит из *коллагеновых* волокон, которые тонкие вблизи сосочкового слоя, но по мере приближения к подкожному жировому слою они утолщаются и разветвляются, становятся рыхлыми. Наибольшую толщину пучок имеет в средней части сетчатого слоя дермы. Пучки коллагеновых волокон в верхней части сетчатого слоя равномерно переплетаются, создавая ромбовидную вязь. В нижней части сетчатого слоя пучки коллагеновых волокон расположены, в основном, горизонтально.

Сетчатый слой является самым прочным и плотным и в значительной мере определяет прочность и другие механические свойства кожи.

Толщина сетчатого слоя существенно увеличивается с возрастом животного. Она также может меняться в зависимости от топографического участка шкуры.

Для характеристики структуры сетчатого слоя используют следующие показатели:

- угол наклона пучков к горизонтали;
- их толщина, плотность укладки, степень деления на волокна и фибриллы;
- количество и распределение жировых отложений.

Подкожная клетчатка образуется горизонтальными плотно переплетенными пучками коллагеновых волокон и частично эластиновых волокон, содержит большое количество жировых включений, кровеносных сосудов, заполнена лимфой.

Количество жировых включений зависит от вида животного. Жировых включений в шкуре свиней в 5 раз больше, чем в шкурах КРС.

5.1.3 Топография шкур животных

Строение шкуры неодинаково на разных её участках.

Отдельные участки шкуры, соответствующие определенным частям тела животного и обладающие в определенной степени однородностью, называют *топографическими участками*.

Контур шкур животных, при наиболее распространенных приемах съёмки, имеют вид, представленный на рисунках 5.4–5.6.

Шкуры крупного и мелкого рогатого скота

В шкурах крупного и мелкого рогатого скота выделяют следующие топографические участки: чепрак, вороток, огузок, челку, полы и лапы. Разделение идет по линиям, соединяющим *пашины* – наиболее рыхлые и тонкие участки шкуры.

Чепрак занимает около 50 % площади шкуры, вороток – 20 %, полы – 30 %.

Чепрак – средняя часть шкуры, ограниченная от воротка линией, соединяющей впадины (пашины) передних лап, от пол – линиями, соединяющими передние впадины передних лап и задние впадины задних лап. Чепрак – наиболее толстая и плотная часть шкуры. Используется для раскроя ответственных деталей верха и низа обуви.

Огузок – задняя часть чепрака, ограниченная линией, соединяющей впадины задних лап.

Вороток – верхняя часть шкуры. По толщине близок к чепраку, но имеет значительно менее плотное строение.

Полы – крайние боковые участки шкуры. Отличаются относительно малой толщиной, рыхлостью структуры дермы.

Вороток и полы применяются для раскроя менее ответственных деталей. Они имеют общее название – *сходы*.

Пашины имеют особенно рыхлое строение.

Шкуры КРС повышенных развесов и большой площади для удобства переработки, а также наиболее рационального использования отдельных топографических участков, разрезают на отдельные элементы:

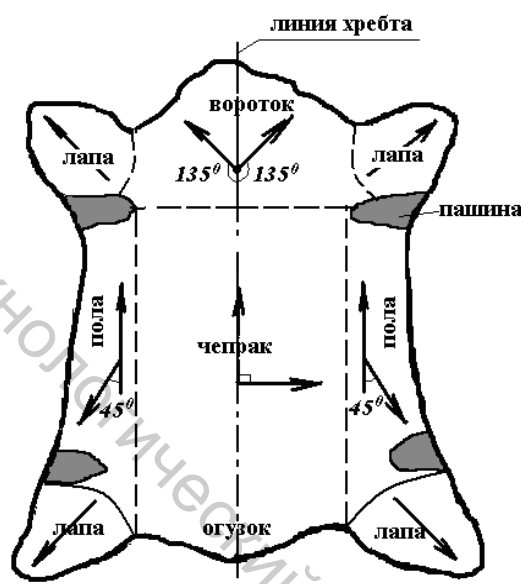


Рисунок 5.4 – Топографические участки кожи из шкур КРС

– *Рыбка* – кожа с отрезанными полами, а иногда и без головной части.

– *Полукожа* – половина целой кожи, разрезанной вдоль хребтовой линии. *Хребтовая линия* – условная прямая линия, проходящая по линии позвоночника от головы до корня хвоста.

– *Кулат* – кожа с отрезанным воротком. При разрезании кулата по хребтовой линии получают – *полукулат*.

Шкуры свиней

Шкура свиней еще более неравномерна по толщине и плотности. Наиболее плотный участок – *рыбка*, который используется для основного производства, а из пол получают подкладочную кожу, кожу для одежды.

Конские шкуры

Шкурам лошадей свойственна резко выраженная неуровненность по толщине (толщина в задней части в 1,5–2 раза больше, чем в передней), поэтому при переработке конские шкуры подразделяют на *хаз* и *перед* (*передина*).

Граница между перединой и хазом проходит поперек хребтовой линии на $\frac{3}{4}$ её длины от головы.

Конские передины используются для производства кож для верха обуви. Конские хазы идут на получение тяжелой юфти, кож для низа обуви.

Подобное деление на топографические участки не применяется для шкур жеребят и конского молодняка (выметка), так как они вполне равномерны по толщине и плотности.

Полупередина – половина передины, разрезанной вдоль хребтовой линии.

Особый интерес представляют участки конской шкуры в форме двух овалов, симметрично расположенных по обе стороны хребтовой линии, называемые *шпигель*. Шпигель имеет повышенную плотность расположения пучков коллагеновых волокон и при разрезе выглядит хрящевидным и стекловидным. Из-за отсутствия пор шпигель отличается воздухо- и водонепроницаемостью, а также высокой прочностью к истиранию.

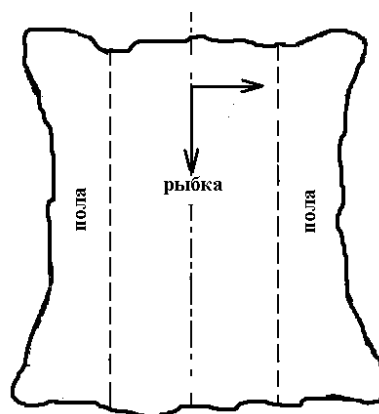


Рисунок 5.5 – Топография свиных шкур

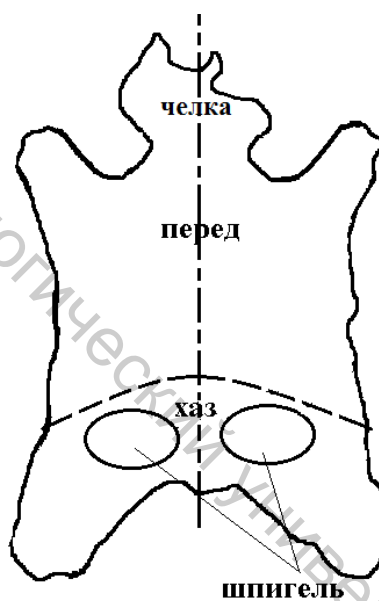


Рисунок 5.6 – Топография конских шкур

5.1.4 Классификация кожевенных материалов

Все кожевенные материалы подразделяют по *назначению* на четыре класса:

I – обувные,

II – одежно-галантерейные, мебельные,

III – шорно-седельные

IV – технические – это кожи, из которых изготавливаются детали к различному оборудованию, так как кожи не разрушаются от смазки различными маслами и хорошо выдерживают ударные нагрузки.

Наиболее широк и разнообразен ассортимент обувных кож. Обувные кожи делят на две основные группы:

1. **Кож для верха обуви** толщиной от 0,2 до 2,8 мм:

- для наружных деталей верха (хромовые кожи, юфть);
- для подкладки.

Кож для наружных деталей верха обуви с подкладкой выпускаются толщиной до **1,6** мм, для бесподкладочной обуви – **свыше 1,6** мм.

Кож для наружных деталей верха обуви в свою очередь подразделяются на следующие группы:

- *кожи хромового дубления* для верха обуви;
- *юфть* – для деталей верха тяжелой, водостойкой обуви;
- *замша*.

2. **Кож для низа обуви:**

- *подошвенные* кожи толщиной от 2,5 до 7 мм;
- *стелечно-каркасные* кожи толщиной от 1,5 до 2,5 мм.

Кож для верха обуви сравнительно тонкие и мягкие. Из них изготавливают детали обуви, защищающие тыльную поверхность стопы и голень. Кож для низа обуви характеризуются повышенной толщиной, жесткостью и водостойкостью, применяются для производства деталей низа обуви.

Кож для верха обуви классифицируются:

По виду сырья:

- кожи из шкур крупного рогатого скота (опоек, выросток, полужонок, бычок, бычина, яловка, бугай);
- свиных;
- конских (жеребок, выметка, конская передина);
- овец (шеврет);
- коз (козлинка, шевро).

В ограниченных размерах применяются кожи из шкур оленей, верблюжат, собак, тюленей, рыб, ящериц, змей и др.

По способу дубления:

- хромового дубления;
- жирового дубления – замша;
- комбинированного дубления – юфть;
- алюминиевыми квасцами – лайка (для перчаток);
- прочими методами (солями железа, титана, циркония и др.).

По характеру лицевой поверхности:

- кожи с естественной гладкой и нарезной лицевой поверхностью;
- с облагороженной гладкой и нарезной лицевой поверхностью;
- с художественным тиснением с естественной или облагороженной поверхностью;
- со шлифованной поверхностью (велюр, нубук);
- с лаковой поверхностью.

Гладкие кожи – максимально сохраняют естественный рисунок – мерью, не подвергаются тиснению вообще, либо на лицевую поверхность наносится очень мелкое «пылевидное» тиснение. Кожи данной группы выделяются из наиболее качественного сырья.

Тисненные (нарезные) кожи имеют лицевую поверхность с искусственно нанесенным рисунком. Применяются преимущественно для повседневной, рабочей или форменной обуви. Отличаются рисунком и глубиной тиснения.

К гладким кожам с естественной лицевой поверхностью относят кожи с нешлифованной или подшлифованной поверхностью (с лицевой поверхности частично удалена мерья), прессованные гладкой плитой или с промежуточным прессованием мелкомерийной плитой с пылевидным рисунком и последующим заключительным прессованием гладкой плитой.

К гладким кожам с облагороженной лицевой поверхностью относят кожи, у которых естественная лицевая поверхность полностью удалена и нанесено искусственное лицевое покрытие, прессованные мелкомерийной плитой с пылевидным рисунком и затем гладкой плитой.

К нарезным кожам относят кожи, прессованные плитами, имеющими любой рисунок, кроме плит с пылевидным рисунком и художественным тиснением.

К кожам с художественным тиснением относят кожи, тисненные специальными плитами, рисунок которых принято считать художественным.

По виду отделки:

- | | | |
|--|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> – кожи анилиновой отделки – полуанилиновой отделки – отделки «Антик» – отделки «Флорантик». | } | <p>с казеиновым, эмульсионно-казеиновым, эмульсионным, нитроэмульсионным покрытием</p> |
|--|---|--|

К козам с анилиновой отделкой относятся кожи, окрашиваемые в барабане или ванне органическими красителями с последующим покрытием бесцветной аппретурой (на основе нитроэмульсионных лаков или их растворов) для придания блеска поверхности. Для получения таких кож используется сырье с естественной лицевой поверхностью практически без дефектов.

К козам с полуанилиновой отделкой относятся кожи анилинового крашения с дополнительным пигментированным покрытием для выравнивания окраски. Для таких кож допускается легкая подшлифовка лицевой поверхности и очень умеренное покрывное крашение красками на основе водных дисперсий полимеров, чтобы сохранялась естественная мера кожи и «анилиновый эффект» отделки, а затем на поверхность наносится прозрачное покрытие, как при анилиновой отделке.

Отделка кожи «Антик» предусматривает двухцветный эффект на готовых изделиях в результате располировки верхнего контрастного слоя окраски.

К козам с отделкой «Флорантик» относятся кожи с неравномерной окраской, контрастный слой которой нанесен в виде ярких световых пятен.

Помимо основной отделки отдельные виды кож могут подвергаться дополнительным видам обработки:

- гидрофобная обработка лицевой поверхности Drywalk;
- пулл-ап – нанесение специальных жиров и масел на поверхность шлифованного краста;
- крэйзи хорс – нанесение на поверхность крастов тугоплавких восков;
- наплак – отделка имеет вид лаковой кожи;
- перламутровый и матирующий эффекты и прочие.

По виду покрытия:

- с казеиновым;
- с эмульсионно-казеиновым;
- с эмульсионным (акриловое);
- с нитроэмульсионным покрытием.

По цвету: натуральные, цветные, белые, многоцветные и черные.

По толщине:

- тонкие (0,5–0,9 мм);
- средние (1,0–1,2 мм);
- толстые (1,3–1,6 мм);
- и особо толстые (свыше 1,6 мм).

По величине площади – на мелкие (но не менее 20 дм²), средние и крупные.

По сортам – в зависимости от вида кожи на 4 или 3 сорта.

Кожи для низа обуви подразделяют:

По виду исходного сырья:

- из шкур крупного рогатого скота – вырабатываются в наибольшем количестве;
- из свиных шкур;
- из верблюжьих шкур;
- из конских хазов.

По назначению выпускают для следующих методов крепления низа обуви:

- гвоздевого;
- ниточного;
- клеевого;
- комбинированных.

По толщине: в зависимости от толщины в стандартной точке *H* на шесть категорий:

- I – свыше 5,0 мм;
- II – 4,6–5,0 мм;
- III – 4,1–4,5 мм;
- IV – 3,6–4,0 мм;
- V – 3,1–3,5 мм;
- VI – 2,5–3,0 мм.

Кожи первых четырех категорий относятся к подошвенным, кожи пятой и шестой категорий – к стелечным (из-за недостаточной толщины для подошв они непригодны).

По способу дубления:

- хромтаннидосинтановым (РХС);
- хромалюмосинтановым (ХАС);
- хромцирконийтитансинтановым (ХЦТС) и другими методами дубления.

По конфигурации кожи выпускают в виде:

- чепраков, получепраков;
- целых кож;
- целых кож без воротков;
- полукож, полукож без воротков;
- рыбок;
- хазов;
- четвертей.

Целые кожи вырабатывают из свиных шкур. Целые кожи без воротков, полукожи без воротков и четверти вырабатывают из шкур верблюдов.

5.2 Основные процессы кожевенного производства.

5.2.1 Способы консервирования шкур животных

Шкура, снятая с туши только что убитого животного, называется *парной*.

Перерабатывать парные шкуры в кожу возможно только при условии их немедленного поступления на кожзавод, что в современных условиях является весьма проблематичным. В противном случае она начнет разлагаться под действием бактерий и ферментов (автолиз), в результате чего качество шкур и, соответственно, готовой кожи резко снижается. Поэтому для обеспечения равномерного поступления сырья на кожевенные заводы в течение года и для возможности его транспортирования в течение длительного времени парные шкуры подвергают первичной обработке, которая должна производиться не позднее 2 ч после убоя животного.

К операциям первичной обработки относятся:

- обрядка;
- консервирование.

Обрядка – очистка сырья от грязи, навала (экскрементов, смешанных с грязью), прирезей мяса, жира, остатков хрящей, костей, сухожилий, рогов, копыт и т. д.

Самый лучший способ – это обмывание животного перед убоем.

Однако чаще всего обрядку производят уже после снятия шкуры с туши животного. Для этого используют следующие приемы:

- на машинах типа мездрильной с помощью ножевого вала;
- мало загрязненные шкуры промывают в баркасе, удаляя загрязнения скребком;
- рога, копыта, уши удаляют ножом;
- прирезы мяса и сала снимают на мездрильных машинах или вручную.

После обрядки шкуры обязательно охлаждают (так как в теплой шкуре усиливается процесс автолиза), а затем сырье поступает на консервацию.

Цель **консервирования** – сохранение первоначальных свойств шкуры и предотвращение развития бактерий, приводящих к её гниению.

Это достигается следующими путями:

- а) понижением температуры;
- б) удалением воды;
- в) химическим воздействием консервирующих веществ на белковые вещества шкуры.

Используют следующие способы консервирования:

1. **Мокросоление** – наиболее распространенный способ консервации. Заключается в обработке шкур хлоридом натрия (поваренной солью NaCl) с целью удаления из них свободной влаги и создании в толще шкуры насыщенного раствора соли.

Выполняется двумя способами:

– *Засолкой в расстил* – обработка шкур поваренной солью NaCl путем рассыпки её на бахтармянную сторону из расчета 40–45 % поваренной соли от массы парной шкуры, штабелирование от 4–7 суток в зависимости от массы.

Для реализации данного способа используются специальные стеллажи с уклоном от середины к краям. На стеллаж насыпают соль толщиной до 3 см, укладывают шкуру бахтармой вверх, расправляют и пересыпают солью так, чтобы на более толстых топографических участках шкуры соли было больше. Таким же образом с пересыпкой укладывают остальные шкуры, формируя штабель высотой 1–1,5 м.

В процессе засолки шкур на их поверхности образуется тонкий слой насыщенного раствора хлорида натрия и за счет высокого осмотического давления свободная вода из шкуры диффундирует в насыщенный раствор хлорида натрия на поверхности шкуры при одновременной диффузии хлорида натрия внутрь структуры шкуры, то есть происходит обезвоживание шкуры. Эти процессы продолжаются до момента выравнивания концентрации хлорида натрия внутри и на поверхности шкуры. Вода с растворенной в ней солью стекает с боков стеллажей в виде раствора, который содержит кровь, лимфу и другие белковые вещества.

Недостатки метода:

- большие затраты ручного труда;
- существенная продолжительность.

– *Тузлукованием* – погружением в насыщенный раствор хлорида натрия – тузлук) с последующей засолкой в расстил.

Заключается в погружении шкур в концентрированный (25 %) раствор поваренной соли в течение 16–24 часов в зависимости от веса, 2 ч для стекания раствора, затем пересыпают сухой поваренной солью NaCl и штабелируют на двое суток. Расход соли составляет 15–25 % от массы парных шкур. Содержание влаги в шкуре составляет 46–48 %.

В раствор соли добавляют антисептики (например, кремнефторид натрия). Концентрация хлорида натрия в процессе тузлукования поддерживается постоянной путем добавления свежего раствора соли через каждые 6 ч и откачиванием старого. Оптимальная температура тузлукования – 15 °С (не допускается температура свыше 20 и ниже 10 °С).

Преимущества способа (по сравнению с засолкой в расстил):

– сырье лучше хранится, так как более равномерно засаливается по площади;

– содержит меньше грязи и растворимых белков;

– имеет более высокий выход кожи из сырья (на 1–2 %).

Недостатки:

– повышенный расход соли (50–60 % от массы парного сырья) и воды;

– большая трудоемкость.

В мокросоленом сырье при длительном хранении могут образовываться такие пороки, как краснота, солевые пятна. Для их устранения при консервировании к соли добавляют карбонат натрия, парадихлорбензол, хлорид цинка и др.

В процессе мокросоления шкура теряет влагу и поглощает соль, причем влаги теряется значительно больше, чем поглощается соли. Снижение содержания влаги в дерме доходит до 30 % от её массы. Процесс уменьшения массы шкуры в ходе мокросоления называют *усолом* (составляет при засолке в расстил – около 13 %, при тузлуковании – до 17 %).

2. Пресно-сухое – основано на прекращении деятельности микроорганизмов в безводной среде.

Это самый старый и достаточно простой способ. Заключается в равномерном высушивании шкур при температуре 20–35 °С до влажности 15–18 % при их тщательном расправлении, циркуляции и обновлении воздуха.

Не допускается сушка шкур на солнце, так как при этом происходит неравномерное испарение воды по слоям: поверхностные слои чрезмерно высыхают, сжимаются и задерживают обезвоживание внутренних слоев, что ведет к разрушению их микроорганизмами и расслаиванию сосочкового и сетчатого слоев шкуры. Кроме того, солнечная сушка приводит к растапливанию жира в шкуре и проникновению его в её толщу, а это усложняет процессы производства кожи.

Сушка сырья производится под навесами или в специальных сушилках. Наиболее целесообразно использовать данный способ для мелкого сырья, так как его легче довести до сухого состояния.

Преимущества способа:

– простота и быстрота выполнения;

– отсутствие консервирующих веществ;

– чистота шкуры и достаточная надежность их в хранении.

Недостатки:

– появление таких дефектов, как ороговелость, заломы, горелость дермы;

- не предохраняет шкуру от поражения молью, разъедания кожеедом, мышами;
- приводит к загниванию при намокании;
- перевозка сырья затруднена, так как оно занимает много места;
- требует продолжительности отмочных операций;
- невозможно использовать для свиных шкур из-за высокого содержания жира.

При сушке происходит усадка шкур по площади (до 10 %) и толщине.

3. Сухосоление – комбинация мокросоления и высушивания.

Заключается в предварительной засолке шкур (мокросоление) хлоридом натрия из расчета 20–25 % от массы парной шкуры и укладкой их в штабель. Через 1–2 дня шкуры сушат до влагосодержания 18–20 %.

Предварительная засолка предохраняет шкуры от ороговения, запеков и гниения при последующей сушке. В процессе сушки концентрация хлорида натрия в шкуре повышается, а затем происходит его кристаллизация внутри шкуры, что может привести к разрыхлению структуры дермы.

Преимущества:

- отмачивание в 3 раза быстрее, чем при пресно-сухом способе;
- шкуры имеют меньше пороков, не поражаются молью.

Недостатки:

- соль гигроскопична и впитывает влагу из воздуха, поэтому при хранении в среде с повышенной влажностью шкуры быстро портятся;
- возникают проблемы при определении сортности, так как мездровая сторона шкуры покрыта солью.

Наиболее целесообразно использовать для консервирования мелкого сырья.

4. Замораживание шкур – самый простой способ. Основан на прекращении деятельности микроорганизмов и ферментов при низкой температуре. Заключается в замораживании шкур до температуры 2–4 °С за счет их посыпания кусочками льда.

Применяется в исключительных случаях, когда нет возможности использовать другой способ, и только как временная мера, так как при повышении температуры происходит оттаивание сырья и его порча. Срок хранения шкур 18–24 ч.

Недостатки:

- этот метод значительно ухудшает качество кожи, кожа теряет прочность, становится рыхлой, отдушистой, так как вода в ней при замораживании расширяется, разрыхляет и частично разрывает фибриллы коллагеновых волокон;

– при замораживании при очень низкой температуре и сильном ветре происходит изменение структуры шкур и значительное обезвоживание с образованием белых пятен со стороны подкожно-жировой клетчатки, которые не поддаются обработке в процессе кожевенного производства (специфический порок замороженного сырья – быглость);

– сырье необходимо перевозить в рефрижераторах, что требует дополнительных капитальных затрат.

Для устранения этих недостатков после недлительного замораживания сырье размораживают и консервируют способом мокросоления, при этом качество сырья не снижается.

5. **Формальдегидное** – обработка 0,001 % раствором формальдегида, для предотвращения действия муравьиной кислоты добавляют гипосульфит, а после обработки – сульфит аммония. Это краткосрочный способ консервирования.

6. **Гамма излучением** – от источника Co^{60} на воздухе при температуре 18–20 °С.

Гамма-лучи убивают микроорганизмы, при этом химические изменения в шкуре незначительны. Парное сырье, помещенное в полиэтиленовые пакеты и облученное дозой 0,3 Мрад, может храниться без порчи в течение 4 мес. Такое сырье обрабатывается в производстве без предварительного обводнения. Кроме того, облучение сырья гамма-лучами приводит к улучшению его физико-механических свойств: предел прочности при растяжении повышается на 20–28 %.

7. **Пикеливание** – заключается в обработке шкур раствором кислоты и соли – *пикелем*.

Применяется только для консервирования голья овчины и козчины (то есть шкур, прошедших отмочно-зольные операции и не имеющих шерсти).

Этот способ применяется в тех случаях, когда отмочно-зольные процессы проводят непосредственно на бойнях на месте съёмки шкур. Проведение такого процесса исключает необходимость соления шкур, снижает себестоимость сырья, расходы по перевозке и улучшает качество за счет исключения пороков, возникающих при консервировании.

Недостаток: пикелеванное голье может плесневеть и гнить при хранении в сырых помещениях и подмокании.

8. **Квашение** – обработка шкур хлебными квасцами, приготовленными замешиванием в воде овсяной или ячменной муки грубого помола с добавлением поваренной соли. Под действием этой смеси пучки волокон разделяются на отдельные волокна и фибриллы. В результате этих изменений шкура, высушенная после квашения, приобретает способность сохраняться в течение длительного времени.

Недостатки:

- применение пищевых продуктов;
- длительность и трудоемкость процесса и сложность в определении момента его окончания.

Наибольшее распространение получили мокросоленый способ консервирования и засолка шкур в расстил.

5.2.2 Общая характеристика процессов кожевенного производства

Под процессами кожевенного производства понимают совокупность обработок сырья и полуфабриката, в результате которых происходит последовательное превращение шкуры животного в кожу.

Процессы кожевенного производства по характеру лежащих в их основе воздействий делятся на две основные группы:

1. Обработки, в основе которых лежат **химические и физико-химические** (сушка, увлажнение и др.) процессы.

Они выполняются над партией (группой) шкур, поэтому называются *партионными*.

Осуществляются путем погружения сырья в обрабатывающую жидкость в специальной аппаратуре (барабаны, баркасы, чаны, шнековые аппараты и др.) и, как правило, протекают длительное время (часы, несколько суток). Именно они определяют продолжительность технологического цикла выработки кожи.

2. Обработки, в основе которых лежат **механические** процессы.

Они выполняются на машинах над отдельной шкурой, поэтому называются *поштучными*. Поштучная обработка длится секунды или минуты. Исключение – разбивка в барабанах: проводится над партией сырья.

Наличие этих двух групп обработок с ярко выраженной разницей во времени и характере обработки является главной причиной, сдерживающей автоматизацию кожевенного производства.

Партионные обработки проводятся в жидкостях при определенных условиях – параметрах. К основным параметрам относятся:

- 1) жидкостный (ЖК) и объемный коэффициенты;
- 2) продолжительность процесса;
- 3) температура обрабатывающей жидкости;
- 4) концентрация реагентов;
- 5) количество циклов обработки – если обрабатывающий раствор используется неоднократно;

б) интенсивность механического воздействия.

Жидкостным коэффициентом называют объем обрабатывающей жидкости ($V_{\text{жид}}$), приходящейся на единицу массы сырья или полуфабриката (в парном состоянии)

$$Ж_{\text{к}} = \frac{V_{\text{жид}}}{V_{\text{сырья}}}, \quad (5.1)$$

где $V_{\text{жид}}$ – объем обрабатывающей жидкости; $V_{\text{сырья}}$ – объем обрабатываемого сырья.

Величина жидкостного коэффициента колеблется от 0,5 до 5,0.

От величины жидкостного коэффициента зависит пропускная способность аппаратуры и правильное течение технологических процессов (удаление консервирующих веществ, растворимых белков, проникновение в толщу дермы дубящих веществ и прочих реагентов). Для правильного протекания технологических процессов необходимо равномерное омывание каждой единицы сырья обрабатывающей жидкостью.

Величина жидкостного коэффициента зависит от вида аппарата и способа загрузки в него сырья:

– при обработке в подвижных барабанах (то есть когда сырье и жидкость находятся в движении) жидкостный коэффициент может быть не большим (от 0,7 до 3);

– в неподвижных аппаратах обработка проводится при большом значении жидкостного коэффициента (4–5).

При загрузке полуфабриката в аппарат в расправленном виде всегда требуется меньший жидкостный коэффициент, чем при загрузке навалом.

При жидкостных обработках сырьем и обрабатывающей жидкостью заполняется только часть внутреннего объема аппарата, называемая полезным объемом. Отношение полезного объема к полному внутреннему объему аппарата называют **объемным коэффициентом**, или **коэффициентом заполнения**. Он зависит от вида и конструкции аппарата, но всегда меньше единицы и колеблется от 0,4 до 0,8.

Продолжительность процессов – различна при выработке кож различного назначения. От нее зависит степень вымывания составных частей дермы в обрабатывающую жидкость, диффузия химических реагентов в толщу сырья, их равномерное распределение по слоям и связывание с коллагеном.

На продолжительность процессов влияют температура обрабатываемой жидкости, концентрация реагентов, интенсивность и степень обработки сырья на предыдущих процессах.

Температура – один из наиболее важных параметров, влияющих на продолжительность процесса и свойства сырья, голя и кожи.

Повышение температуры ускоряет диффузию реагентов в толщу структуры дермы. Однако в некоторых процессах (отмока, золение, мягчение, пикеливание) одновременно усиливается разрыхление и распад белков, увеличиваются их потери.

При повышении температуры при сохранении продолжительности процесса происходит уменьшение упругости полуфабриката, кожи получают рыхлые с пониженной прочностью.

Повышать температуру выше определенного предела нельзя, так как может произойти разрушение (сваривание) сырья.

В целом температура обработки колеблется от 15 до 60 °С (в зависимости от процесса) и должна быть на 20–25 °С ниже, чем температура сваривания полуфабриката.

Концентрация реагентов – показывает содержание химикатов в обрабатываемой жидкости. От нее зависит интенсивность протекания того или иного процесса. Выбирается такой, чтобы обеспечить минимальное время проведения процесса и наилучшее качество готовой продукции. С повышением концентрации реагента увеличивается диффузия его в структуру дермы и процесс ускоряется. Однако при чрезмерной концентрации возможно отложение реагента в поверхностных слоях дермы, препятствующее его равномерному распределению по толще дермы и появление пороков на коже.

В течение процесса концентрация реагента в обрабатываемой жидкости снижается и процесс замедляется. В этом случае в обрабатываемую жидкость вводят дополнительное количество реагента до первоначальной концентрации. Такое повышение концентрации называют *подкреплением*.

С целью уменьшения водопотребления или для придания продукции особых специфических свойств в технологических жидкостях проводят обработку нескольких партий. Так как при этом состав обрабатываемой жидкости меняется за счет принесенных из вне примесей, то регламентируют *количество циклов обработки*.

Интенсивность механического воздействия определяется типом и размерами применяемого оборудования, частотой вращения, жидкостным коэффициентом и коэффициентом заполнения. Под влиянием механических воздействий резко ускоряется диффузия реагентов в толщу дермы, происходит быстрое и полное удаление из сырья и полуфабрикатов различных веществ (консервантов, минеральных солей, жиров и др.).

Технологические процессы могут быть:

– *Индивидуальными* – такие, в которых партия или единица сырья

проходит одну технологическую операцию на каком-либо оборудовании, а затем передается на следующую операцию, выполняемую уже на другом оборудовании.

– *Совмещенными* – несколько операций выполняются на одном оборудовании без перегрузки сырья. Например, отмока – золение, преддубильные – дубильные операции и т. п. Совмещение экономически выгодно, так как уменьшает потребность в рабочей силе и производственных площадях, сокращает длительность производственного цикла вследствие снижения числа перегрузок.

Схема выработки кож в общем виде подразделяется на три основных этапа:

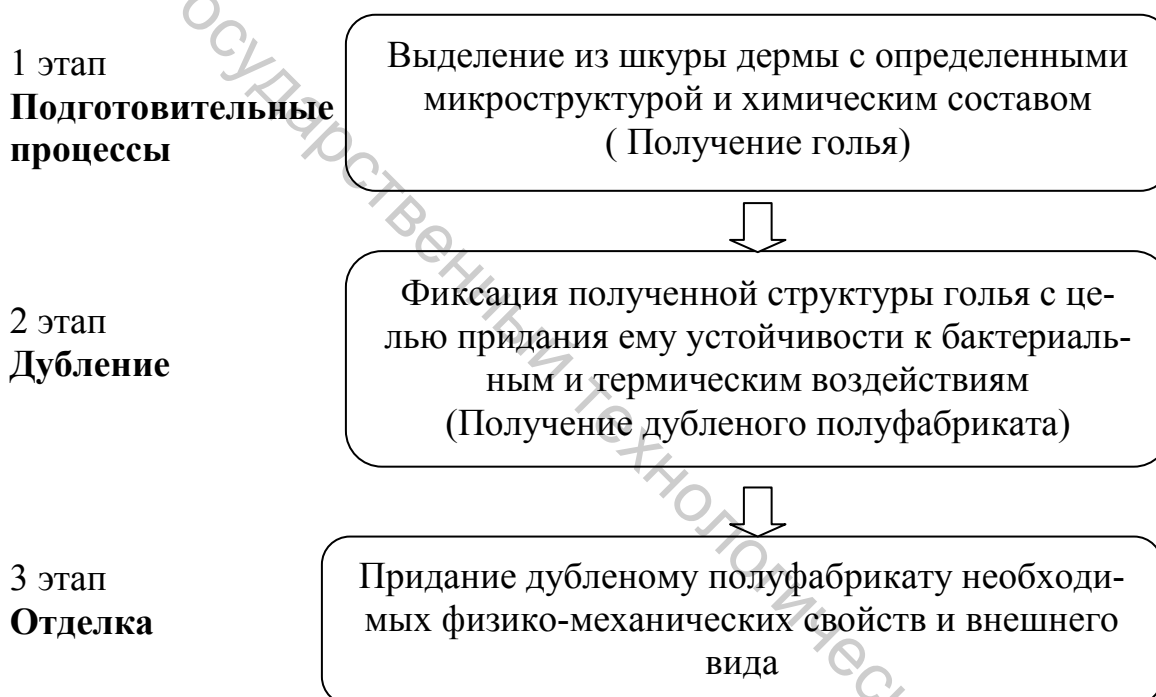


Рисунок 5.7 – Схема технологического процесса производства кож

5.2.3 Подготовительные процессы кожевенного производства

Подготовительные операции кожевенного производства подразделяются на две основные группы:

- отмочно-зольные операции;
- преддубильные операции.

К *отмочно-зольным операциям* относятся следующие операции:

- 1) промывка и отмока;

- 2) первое мездрение;
- 3) обезволашивание и золение;
- 4) второе мездрение;
- 5) чистка лица;
- 6) двоение, чепракование (если необходимо).

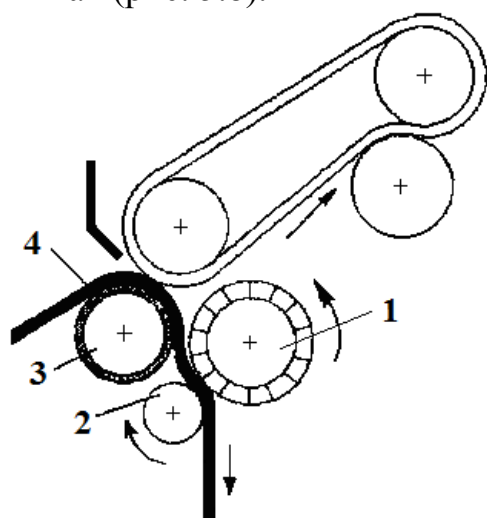
Промывку и отмоку консервированного сырья проводят для максимального приближения шкур к парному состоянию по степени обводнения и микроструктуре.

Операция заключается в обработке сырья чистой водой с добавлением поверхностно-активных веществ (сульфида натрия) и антисептиков (кремнефторида натрия). В результате проведения этой операции из шкуры удаляются консервирующие вещества, грязь, кровь и водорастворимые белки.

Длительность отмоки зависит от вида сырья, способа консервирования, температуры и количества воды, концентрации и расхода химических веществ, интенсивности механического воздействия. Так, длительность отмоки пресносухого сырья составляет 72 ч с добавлением антисептиков, мокросоленого консервирования – 6–24 ч без добавления соли и антисептиков.

Промывку и отмоку шкур проводят в чанах с подвижной мешалкой, вращающихся барабанах (шнековых, рамных, секционных) или в неподвижном оборудовании. Жидкостный коэффициент на операциях промывки и отмоки составляет 3–5 в неподвижной аппаратуре, 1,3–1,9 – в подвижной. При недостаточной отмоке кожи имеют повышенную жесткость и стяжку лицевого слоя, а при длительной отмоке приобретают рыхлость и отдушистость.

Первое мездрение – заключается в механическом удалении подкожно-жирового слоя шкуры (мездры) его срезанием на мездрильных машинах (рис. 5.8).



- 1 – ножевой вал;
- 2 – прижимной вал;
- 3 – транспортирующий вал;
- 4 – шкура

Рисунок 5.8 – Схема рабочих органов мездрильной машины

Первичное мездрение выполняют с целью ускорения обводнения шкуры и облегчения выполнения последующих технологических операций. Срезанный слой шкуры (мездра) используется в производстве клея, для производства оболочек пищевых продуктов, получения косметических продуктов и пр.

Обезволашивание и золение

Сырье, подвергнутое обезволашиванию и золению, называется *гольё*.

Цель **обезволашивания** – полное удаление со шкуры волоса и эпидермиса.

Состоит из двух стадий:

1 стадия: предварительное ослабление связи волоса и эпидермиса с дермой посредством химического или ферментативного воздействия;

2 стадия: механическое удаление (сгонка) волоса на волососгонных машинах.

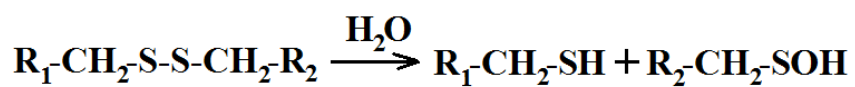
Обезволашивание может проводиться с сохранением волоса (если удаленный волос будет в дальнейшем использоваться для других производств) или с его разрушением (сжиганием).

Применяются следующие способы обезволашивания:

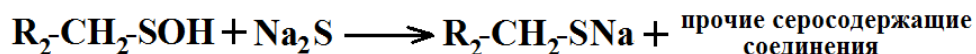
1. С помощью **гидроксида кальция** $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или **смеси гидроксида кальция и сульфида натрия** Na_2S (намазная смесь).

Для ослабления связи волоса и эпидермиса с дермой необходимо разрушить эпидермальную ткань, выстилающую волосяные сумки и удерживающие волос в дерме. Основным белком волоса и эпидермальной ткани является кератин, молекулярные цепи которого прочно связаны короткой дисульфидной связью (-S-S-). При разрушении этих связей происходит ослабление связи волоса и эпидермиса с дермой. Так как в самом волосе таких связей в 1,5 раза больше, чем в волосяной сумке, то поэтому волосяная сумка разрушается быстрее, чем волос.

Гидролиз дисульфидных связей в кератине происходит в щелочной среде по схеме:



Полученные продукты химически активны и распадаются в щелочной среде с выделением сероводорода до альдегидов и спиртов, способных образовывать новые связи в цепях кератина (укрепляющие его). Чтобы этого не происходило, вводят сульфид натрия, который блокирует активные группы веществ, образующихся при гидролизе дисульфидной связи.



Кроме того, добавление сульфидов ускоряет сквозную пропитку кожи гидроксидом кальция с 12 ч до 2–3 ч.

Операция выполняется в двух вариантах:

- *намазное* обезволашивание – волос при этом сохраняется;
- *безнамазное* – обезволашивание совмещается с золением, может выполняться с сохранением или сжиганием волоса.

Намазное обезволашивание применяется при производстве кож хромового дубления из мелкого сырья. Заключается в нанесении на бахтармянную сторону кожи смеси гидроксида кальция и сульфида натрия (намазная смесь) + вода с последующей пролежкой 4–16 ч и сгонкой шерсти после пролежки. При таком варианте выполнения операции происходит разрушение волосяной сумки, а не самого волоса.

Преимущества способа:

- отсутствие на шкурах «проседа» (мелкого, не вполне развитого волоса, который трудно удалять);
- получение кож с плотной лицевой поверхностью;
- сохраняется волос и возможна его вторичная переработка.

Недостатки:

- высокая концентрация и расход химикатов;
- в процессе реакции выделяется сероводород, поэтому требуются особые меры по технике безопасности.

Безнамазное обезволашивание осуществляется в зольных жидкостях, содержащих сульфид натрия и гидроксид кальция, во вращающейся аппаратуре.

Обезволашивание с сохранением шерсти используется при производстве юфти, шорно-седельных кож и кож для низа обуви. Концентрация химикатов в жидкости относительно невысокая (0,6–0,8 г/дм³).

Обезволашивание со «сжиганием» шерсти проводят при более высоких концентрациях сульфида натрия (для опойки и выростка 4–5 г/дм³, полукожника, яловки легкой – 8–10 г/дм³, овчины, яловки тяжелой – 10–12 г/дм³), но за более короткий промежуток времени (2–4 ч). Используется при производстве кож хромового метода дубления из шкур КРС, эластичных кож.

Преимущества безнамазного способа:

- более высокий выход кожи;
- меньший расход химикатов;
- меньшая продолжительность производственного цикла и трудовые затраты на обработку сырья;
- высвобождение производственной площади.

Общее снижение себестоимости выработки кожи при использовании безнамазного способа составляет 5 %. Потери шерсти при обезволаживании компенсируются указанными преимуществами.

2. Ферментативное обезволаживание.

Основано на способности ферментов растворять глюкопротеиды (мукоиды и муцины) слизистого слоя эпидермиса, граничащего с дермой, а также основания волосяных сумок, и таким образом разрушать связь волоса и эпидермиса с дермой. Корковый слой, образующий стержень и корень волоса, ферменты не разрушают. Отслоение и растворение эпидермиса способствует легкому извлечению волоса из дермы. Используется чаще всего для сырья с ценной шерстью (овчина, козлина), так как позволяет полностью сохранить волос.

При обезволаживании ферментами используется безнамазным способ. Применяются ферментные препараты: протосубтилин Г3х и Г10х, оризин ПС. Они имеют очень высокую активность, поэтому их расход небольшой.

Преимущества способа:

- значительно улучшается качество голья (это особенно важно для производства кож с естественной лицевой поверхностью анилинового крашения);

- обеспечивается полная сохранность шерсти;

- при ферментативном обезволаживании свиного сырья улучшается качество кожи, так как ферменты способны глубоко проникать в толщу шкуры и поэтому обеспечивают лучшее разрыхление жестких и толстых участков.

Недостатки:

- высокая стоимость ферментных препаратов;

- после ферментативного обезволаживания шкур КРС на голье остаются остатки волоса, просед, поэтому необходимо проводить зольные щелочами. Но в этом случае требуются меньшие концентрации сульфида натрия и гидроксида кальция (иногда без него).

3. С применением хлорсодержащих веществ – окислителей.

В качестве окислителей используют: хлорит натрия Na_2ClO_3 , хлорамин Б, хлормочевина и др.

Под их действием происходит полное разрушение волоса, жир, содержащийся в шкурах, омыляется с образованием легко эмульгирующихся хлорпроизводных, а выделяющийся газообразный хлор поглощается гольем и взаимодействует с коллагеном дермы. В результате получается кожа с плотной эластичной поверхностью.

Преимущества способа:

- исключается попадание сероводородов и сульфидов в сточные воды;

– получается кожа с плотной эластичной поверхностью.

Недостатки:

– отмечается отсутствие щелочного нажора голя и слабая разволокненность дермы, вследствие чего получают стойкие и жесткие кожи. Чтобы этого избежать, проводят щелочное золение, а жирование кожи ведут с повышенным расходом жира.

Золение – это обработка сырья суспензией гидроксида кальция или раствором сульфида натрия, или их смесью. Может также проводиться с использованием гидроксида натрия, пероксида водорода, хлораминов.

Золение обеспечивает:

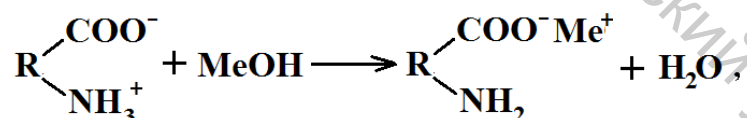
– ослабление связи эпидермиса с дермой;
– изменение структуры дермы в результате разрыхления и расщепления (разделения) пучков волокон. Вследствие этого объем пучков возрастает, межпучковые просветы исчезают, соответственно увеличивается толщина дермы (нажор), происходит частичное обезжиривание.

– Растворение и вымывание межволоконных глобулярных белков (альбуминов, глобулинов, муцинов, мукоидов и др.), не удаленных при отмоке, – это приводит к увеличению проницаемости дермы и способствует формированию её объема и ускорению диффузии дубителей в толщу дермы.

Это один из наиболее ответственных процессов кожевенного производства, так как от правильности его выполнения зависит последующее качество готовой кожи (плотность, проницаемость, мягкость и прочность).

Золение применяется при выработке всех видов кож.

Химическое взаимодействие компонентов зольной жидкости с коллагеном представлено схемой:



где R – радикал, Me – атом металла.

Химизм процесса: положительно заряженная группа NH_3^+ переходит в незаряженную группу NH_2 , а освободившаяся группа COO^- образует с катионом щелочи (например, кальцием) слабодиссоциирующее соединение. В результате такого взаимодействия голяе содержит до 1,7 % кальция, связанного с карбоксильными группами.

Многочисленные водородные связи между группами $-\text{CO}-\text{H}-\text{NH}-$ соседних цепей коллагена в щелочной среде ослабляются и взаимодействие между цепями нарушается. При очень интенсивных воздействиях на дерму не исключена возможность разрыва даже пептидных связей в

белке, особенно при действии едкого натра при повышенной температуре. Разрыв межцепных связей в структуре белка и нажор приводят к снижению температуры сваривания дермы с 65 °С в сырье до 55 °С в голье.

Нажор голья имеет большое значение для тех видов полуфабриката, которые подвергаются двоению (распиловке по толщине), так как от степени упругости голья всецело зависит результат распиловки: получение нужной толщины готовой кожи, равномерность и выход спилка.

Степень нажора дермы в процессе золения зависит:

- от характера применяемой щелочи;
- от температуры зольной жидкости.

Золение чисто гидроксидом кальция дает меньший нажор, чем сульфидом натрия или смесью $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S}$. Кроме того, при прочих равных условиях известковые зольники придают коже большую тягучесть, чем сульфидные.

Повышение температуры снижает степень нажора, поэтому при ускоренных методах золения, основанных на применении повышенных температур, обязательно вводят «активатор» нажора, например сода, чтобы компенсировать это снижение.

При многократном использовании зольных жидкостей в них накапливаются соли, аммиак, амины и другие продукты распада белков. Присутствие этих веществ также способствует снижению нажора.

Факторы, влияющие на процесс золения:

1. *Температура зольной жидкости* – с повышением температуры продолжительность золения сокращается.

Однако сильное повышение температуры зольной жидкости приводит к увеличению потерь белковых веществ дермы, падению прочности кожи и появлению отдушистости, так как происходит интенсивный разрыв связей в коллагене.

Оптимальная температура золения – 23–26 °С.

2. *Возраст зольной жидкости* – обычно зольные жидкости с соответствующим подкреплением могут использоваться несколько раз. В результате в них накапливаются различные примеси (хлорид натрия, аммиак, амины и прочие продукты распада белков). Такие жидкости называют *старыми* (или *волососгонными*). Свежие зольные жидкости называют *обжорными*.

Старые жидкости ускоряют процесс обезволашивания, больше разделяют структуру дермы, но при этом набухание дермы значительно меньше.

Зольные жидкости используют повторно до 5 раз. Иногда в свежие зольные жидкости добавляют старые (до 50 % от общего объема).

3. *Механические воздействия* – перемешивание зольной жидкости и переборка шкур улучшают условия золения, ускоряют процесс (при-

мерно в 2–2,5 раза). Но длительное непрерывное вращение вызывает усиленный напор внешних слоев дермы, что приведет к стяжке лицевой поверхности и ослаблению структуры дермы. Поэтому вращение аппаратуры проводится периодически.

4. *Продолжительность золеня* – обусловлено назначением полуфабриката.

С увеличением продолжительности золеня все изменения дермы протекают более глубоко, возрастает степень распада белков, повышается пористость дермы и снижается её прочность, увеличивается тягучесть и пластичность.

5. *Устойчивость (стабильность) суспензии гидроксида кальция* – чем выше степень дисперсности гидроксида кальция, тем больше стабильность суспензии, выше растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и интенсивнее его поглощение кожей.

Схемы и технологические параметры процессов золеня:

1. Юфть, кожи для низа: обезволашивание + золение выполняется с сохранением шерсти.

2. Кожи хромового дубления из мелкого сырья, овчины, козлины золят по схеме:

намазное обезволашивание → сгонка шерсти → золение голья.

3. Шкуры КРС тяжелого развеса: золение без сохранения шерсти в подвесных барабанах при $J_k = 1,3–1,5$, время = 10–12 ч.

4. Эластичные кожи: обжорное золение (высокая концентрация химикатов) без сохранения волоса в течение 18–22 ч.

Пороки, возникающие при неправильном золении:

– Стяжка лицевого слоя – наиболее серьезный порок, практически не поддается исправлению. Выражается в образовании продольных полос (складок) на полах и морщин в чепрачной части. Основная причина появления данного порока – неравномерное набухание лицевого и среднего слоев дермы.

Под действием резкого снижения температуры, усиления механических воздействий, повышения концентрации химикатов происходит чрезмерное набухание сосочкового слоя дермы как более рыхлого и слабого по сравнению с сетчатым. В результате сосочковый слой резко увеличивается в размерах, а сетчатый изменяется мало и тем самым препятствует расширению сосочкового слоя. Вследствие этого, сосочковый слой сокращается (стягивается) и образует складки и морщины.

– Рыхлость кожи, отмин и отдушистость. Основная причина появления данных пороков – чрезмерные потери белковых веществ и чрезмерное разделение микроструктуры голья в процессе золеня.

– Садка лица – это хрупкость лицевого слоя. Выражается в появлении трещин при сгибании кожи, сложенной вдвое. Причина появле-

ния данного порока – неравномерная прозоленность по толщине шкуры.
– Снижение прочности, чрезмерное удлинение.

После операций обезволашивания и золена волосяной покров удаляется на шерстегонных машинах. Согнанная шерсть собирается, промывается и является сырьем для производства других материалов легкой промышленности.

Качество золена определяется органолептически следующим образом: голье должно быть упругим на ощупь – при надавливании на лицевую сторону голя пальцем не должно оставаться следа. Непрозоленность голя характеризуется краснотой мездровой стороны шкуры.

Второе мездрение. Осуществляют для полного удаления подкожной клетчатки.

Чистка лица. Производят для получения кожи с чистой, гладкой лицевой поверхностью. Заключается в выдавливании из обезволенного голя остатков волоса (подседа), эпидермиса, загрязнений. Осуществляют на чистильных машинах или вручную.

Двоение (распиливание по толщине) – применяется для шкур КРС, имеющих значительную толщину.

Назначение двоения:

- выравнивание голя или полуфабриката по толщине;
- разделение шкуры на два слоя: верхний – лицевой спилок, и нижний – бахтармянный спилок.

Двоение улучшает протекание последующих физико-химических процессов производства кожи и увеличивает выход кожи по площади.

Если из голя вырабатывается кожа для деталей низа обуви, то двоение не проводят.

Для хромовых кож для верха обуви двоение может производиться:

1. На стадии голя после операций золена.

Трудоемкость выше, чем в варианте 2, но при этом выход кожи по площади увеличивается на 6–8 %, протекание всех последующих процессов происходит более эффективно и равномерно. В результате, кожи получают более прочными, с более гладкой лицевой поверхностью, с менее выраженной боршестостью и заполистостью.

2. После операций хромового дубления – это позволяет сократить расходы на отдельное дубление бахтармянного спилка, кожи получают более равномерными по толщине. Недостаток – образование большого количества спилковой обрезки в связи с повышенными требованиями к качеству и равномерности по толщине нижнего спилка.

Двоение производят на двойльно-ленточных машинах с гибкими вращающимися ножами (рис. 5.9).

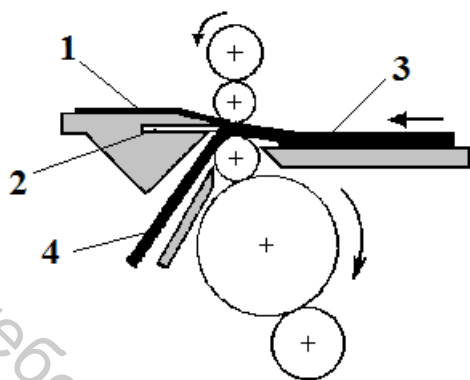


Рисунок 5.9 – Схема двойной ленточной машины: 1 – лицевой спилок, 2 – ленточный нож, 3 – транспортирующий вал, 4 – бахтармянный спилок

Чепракование – разрезание голя после зольения на чепрак, полы и вороток. Применяется при производстве жестких кож и шорно-седельных кож. Позволяет лучше обрабатывать и использовать различные участки шкуры в соответствии с их свойствами.

К **преддубильным** процессам относятся:

- 1) промывка и обеззоливание;
- 2) мягчение;
- 3) пикеливание;
- 4) обезжиривание (для отдельных видов сырья).

Промывка и обеззоливание – осуществляется с целью удаления из голя избыточной щёлочи, образованной в результате операций зольения и препятствующей протеканию процессов дубления, и устранения чрезмерного набухания дермы.

После отмочно-зольных операций голье:

- имеет набухшее состояние;
- содержит значительное количество кальция – в среднем 4 % кальция от массы сухого коллагена, из которых 1,7 % – химически связаны с карбоксильными группами коллагена, а остальная часть в виде гидроксида кальция находится в адсорбированном состоянии и частично растворена в жидкости, пропитывающей голье;
- сумки волоса в сосочковом слое содержат продукты распада белков и жиров (гнейст), не удалённых при чистке лицевой поверхности.

Оставлять такое голье на воздухе надолго нельзя, так как содержащийся в нем гидроксид кальция образует с диоксидом углерода воздуха труднорастворимый карбонат кальция CaCO_3 и на поверхности голя образуются известковые пятна, вызывающие неравномерность окраски кож хромового дубления и садку лицевой поверхности в кожах таннидного дубления. Если нельзя сразу приступить к обеззоливаю, то голье помещают в холодную воду.

Чтобы подготовить голье к последующим операциям, проводят промывку и обеззоливание.

Промывка голя проводится с целью удаления грязи с поверхности голя, растворенного и адсорбированного гидроксида кальция, удаления гнейста, снижения напора.

Осуществляется с использованием сульфата аммония в течение 0,5–6 ч. Через 3 часа от начала промывки удаляется несвязанный химиче-

ски с коллагеном гидроксид кальция. Чтобы удалить связанный с коллагеном кальций, проводят обработку голья химикатами – обеззоливание.

Обеззоливание проводится в подвесных барабанах или баркасах:

а) при температуре 25–30 °С – если требуется только обеззоливание – для кож для низа обуви;

б) при температуре 36–38 °С – если обеззоливание совмещается с мягчением – для остальных видов кож.

Повышенная температура способствует снижению нажора и подготавливает голье к мягчению.

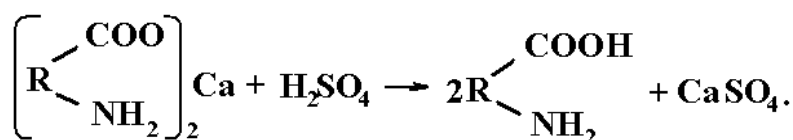
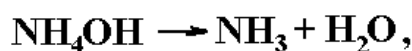
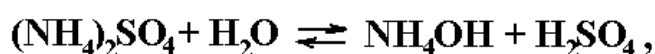
Для обеззоливания применяют кислоты и соли.

Обеззоливание представляется как ионный обмен, в результате которого из голья удаляется кальций.

Применяют неорганические **кислоты** (серную, соляную и борную) и органические (муравьиную, молочную и др.). Использование сильных кислот (соляной, серной) опасно, так как они вызывают сильный нажор и удаление кальция по слоям голья происходит очень неравномерно (в основном, из внешних слоев), а также в сумках волоса может произойти осаждение гнейста. Слабые кислоты (борная, муравьиная, молочная) не вызывают кислотного нажора и удаляют большее количество кальция, чем соляная кислота.

Обеззоливание **солями** основано также на ионном обмене: при гидролизе солей образуются кислоты, устраняющие связанный с белком кальций. Чаще всего применяют сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, так как образующийся в результате гидролиза гидроксид аммония не вызывает нажора голья, мягкость его сохраняется, выделяющийся при разложении гидроксида аммония аммиак легко улетучивается, а некоторая его часть остается в голье, поддерживая щелочную среду и препятствуя образованию нажора.

Процесс протекает по следующей схеме:



Для обеззоливания можно применять также другие соли аммония, например хлорид аммония, образующий в процессе обеззоливания и хорошо растворимый в воде хлорид кальция. В основном, применяется при обеззоливании голья из свиных шкур, в производстве эластичных кож.

Недостатки:

- хлорид аммония оказывает на белки разрыхляющее действие, в результате чего повышается активность ферментов при мягчении;
- голье отличается меньшей стойкостью и тонкими полами по сравнению с гольем, обеззоленным сульфатом аммония.

Длительность обеззоливания в зависимости от вида сырья составляет 0,5–2 ч. После обеззоливания толщина голья уменьшается примерно в 3 раза и голье приобретает первоначальный объем, белеет.

При неполном удалении извести из голья кожа имеет ломкую и сухую лицевую поверхность, повышенную жесткость.

Мягчение заключается в кратковременной обработке обеззоленного голья ферментными препаратами в водной среде при повышенной температуре.

В результате активного действия ферментов:

- голье становится мягким, пластичным, нежным на ощупь;
- из лицевого слоя голья удаляются продукты распада кератина и межволоконных белков, гнейста (при этом разрыхления коллагена не происходит) – получается гладкая лицевая поверхность;
- голье становится воздухопроницаемым, подвижность структурных элементов дермы повышается.

Для мягчения применяют следующие мягчители:

- 1) *природные* – поджелудочная железа КРС;
- 2) *искусственные*:

– технический панкреатин – получают экстракцией поджелудочной железы раствором уксусной кислоты с последующим высушиванием в сушилке распылительного типа;

– ферменты оризон, протосубтилин Г-3х и др.

Из поджелудочной железы получают в очищенном виде ферменты: трипсин (имеет наиболее важное практическое значение, обладает очень высокой активностью по сравнению с техническими мягчителями), оризон, липаза и др.

Химизм действия ферментов: в обычном виде на необработанную шкуру трипсин никакого воздействия не оказывает. Это объясняется тем, что:

– в необработанном коллагене имеются поперечные ковалентные связи, которые препятствуют проникновению фермента к активным группам боковых цепей;

– между аминокислотами коллагена существует прочная связь ;

– структура коллагена препятствует проникновению молекул фермента, имеющих высокую молекулярную массу.

Трипсин может изменять только коллаген, подвергнутый процессу зольения.

Под действием фермента происходит разрыв пептидных связей в главных цепях коллагена, вследствие чего образуются растворимые в воде соединения, которые легко вымываются из голья. Липаза, присутствующая в мягчителях, вызывает гидролиз жиров и способствует растворению гнейста. В результате этого лицевой слой голья освобождается от продуктов распада коллагена, остатков кератина и межволоконных белков, происходит глубокое разделение структурных элементов лицевого слоя дермы, что придает коже эластичность и тягучесть.

Факторы, влияющие на процесс мягчения:

1. *pH среды* – ферменты очень чувствительны к pH среды.

Водородный показатель pH – величина, характеризующая активность или концентрацию (количество) ионов водорода в растворах. pH характеризует щелочнокислотное равновесие среды.

Растворы, в которых при 25 °С:

- pH > 7 являются щелочными,
- при pH около 7 – нейтральными,
- при pH < 7 – кислыми.

Оптимальное значение pH при мягчении равно 7,8–8,5.

Изменение pH среды в ту или иную сторону резко снижает активность ферментов.

2. *Температура* – с повышением температуры до 55 °С активность ферментов достигает максимума. Но проводят мягчение при температурах 37–38 °С из-за опасности сваривания коллагена при больших температурах.

3. *Дозировка мягчителя* – зависит от его активности.

Количественно активность определяется по степени переваривания белка – казеина – в строго стандартных условиях и выражается в условных единицах – миллилитрах 0,1 н. раствора NaOH (для удобства дозировки мягчительных препаратов активность рассчитывают на 1 г и выражают в ед/г).

Нормальная концентрация — количество эквивалентов данного вещества в 1 литре раствора. Грамм-эквивалентом вещества называется количество граммов его, химически равноценное (эквивалентное) одному грамм-атому (или грамм-иону) водорода в данной реакции.

Оптимальные нормы активности мягчительной ванны: для опойка – 0,25, выростка – 0,3–0,35, юфти – 0,4, козлины 0,3–0,5 мл 0,1 н. NaOH.

4. *Продолжительность мягчения* – зависит от вида голья: составляет 0,25–3 ч. Наиболее продолжительное мягчение осуществляют для шевро, свиной кожи и юфти.

После мягчения **голье промывают**, чтобы прекратить действие ферментов (иначе может начаться растворение коллагена).

Применяемое для промывки оборудование – барабан, $J_k = 1-2$.

Дефекты мягчения:

- излишнее мягчение – сопровождается слишком большой потерей белковых веществ в голье, в результате кожа может получиться слишком «тощей», возможны повреждения лицевого слоя;
- недостаточное мягчение – лицевая поверхность получается неэластичной, шероховатой, в результате окраска кожи кажется тусклой вследствие светорассеяния.

Конец процесса мягчения определяют органолептически: по пластичности и воздухопроницаемости голья, шелковистости его лицевой поверхности, позволяющей руке беспрепятственно скользить.

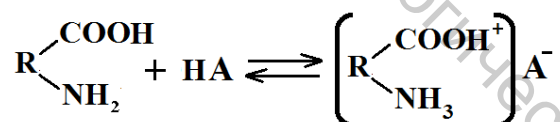
Пикелевание осуществляется:

- для придания голью необходимой для проведения хромового дубления кислотности (рН = 4–5);
- дополнительного разрыхления микроструктуры дермы (особенно в меховом производстве, так как оно не обрабатывалось предварительно щелочами с целью сохранения волоса и структура дермы поэтому не разрыхлена).

Голье после мягчения обрабатывается *пикелем* – раствором кислоты (0,5–1,2 % от массы голья) и нейтральной соли (хлорид натрия) в течение 0,25–7 ч.

Используют чаще всего неорганические кислоты: соляную и серную, из органических кислот – муравьиную и уксусную. Нейтральную соль добавляют для предотвращения чрезмерного набухания голья.

Поглощенная кислота взаимодействует с коллагеном по схеме



Химическое взаимодействие кислоты и коллагена сопровождается разрушением водородных связей между соседними цепями коллагена и, следовательно, разрыхлением структуры дермы, что обеспечивает мягкость и тягучесть кожи и увеличивает выход ее по площади.

После пикелевания изменяются физико-химические свойства голья: повышается его проницаемость, уменьшается деформируемость (сжимаемость) структуры и объем дермы (в пределах 10 %). Кислота, поглощенная гольем при пикеливании, изменяет основность дубящих соединений хрома и тем самым регулирует весь процесс последующего дубления.

На процесс пикелевания оказывают влияние:

- толщина и плотность полуфабриката. Чем толще и плотнее кожная ткань, тем длительнее пикелевание;

– состав пикельного раствора. При одинаковом значении рН уксусная кислота поглощается в большем количестве, что способствует получению более пластичной и тягучей кожи, с большим выходом по площади;

– температура. Пикелевание проводят при температуре кожевенного голяя – 18–20 °С (во избежание чрезмерного разрыхления), мехового полуфабриката – 35–38 °С;

– жидкостный коэффициент: в кожевенном производстве невысокий – 0,6–1,0; в меховом значительно выше – 5–10 (иногда до 20) – чтобы избежать свойлачивания волосяного покрова. Расход кислоты и соли тоже более высокий.

Увеличение продолжительности пикелевания и температуры пикеля приводят в большему разрыхлению структуры, а кожи приобретают большую эластичность, мягкость и тягучесть.

Голье после пикелевания должно иметь белый цвет, быть шероховатым и нескользким на ощупь, разрез голяя в плотной части должен быть молочно-белого цвета.

Обезжиривание – выполняется при переработке шкур животных, содержащих большое количество природного жира (свиные шкуры, овчины, шкуры морских животных).

Жир расположен неравномерно по площади шкуры и концентрируется в трех основных зонах:

- в сальных железах вблизи волосяных сумок;
- на границе сосочкового и сетчатого слоев;
- в подкожной жировой ткани.

Жирные кислоты в процессе зольения легко превращаются в нерастворимые кальциевые мыла, а при дублении – в хромовые мыла и в таком виде удалению из голяя не поддаются, а в коже проявляются в виде темных жировых пятен, окрашенных более интенсивно, чем вся кожа.

Цель обезжиривания – разрушение жировых клеток до свободных, легко удаляемых жирных кислот.

Результат: более равномерное действие дубителей и красителей.

Обезжиривание часто совмещают с обеззоливанием, мягчением и пикеливанием.

Известны следующие способы обезжиривания:

1. Обезжиривание растворителями – обработка полуфабриката растворителями жира (перхлорэтиленом, уайт-спиритом, фреоном 113 и тетрафторэтиленом).

Достоинства данного способа: высокая степень обезжиривания дермы, сокращение длительности производственного цикла, сохранение качества волоса, исключение дополнительных операций (отжима), эко-

номичность процесса.

2. Эмульсионный – наиболее распространен, основан на использовании моющей способности ПАВ типа ОП-10, сульфанола НМ-3 и др.

5.2.4 Дубление

Дубление – процесс превращения голя в кожу в результате химического и физико-механического взаимодействия дубящих веществ с коллагеном, образования поперечных связей между полипептидными цепями макромолекулы коллагена, приводящий к необратимому изменению свойств дермы.

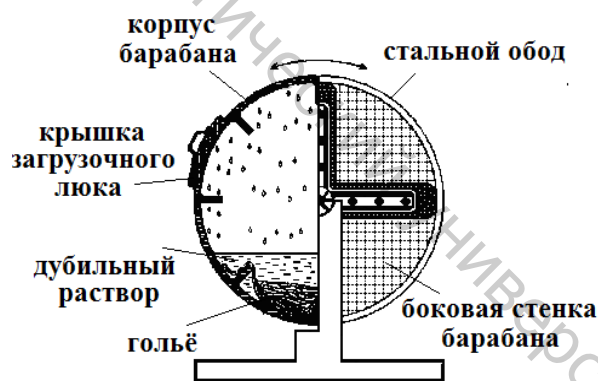
В результате дубления резко изменяются исходные химические и физико-механические свойства дермы:

- уменьшается усадка полуфабриката после сушки;
- снижается степень набухания дермы в воде;
- повышается устойчивость кожи к действию высокой температуры (в т. ч. при высокой влажности);
- повышается устойчивость дермы к действию ферментов и микроорганизмов;
- увеличивается прочность дермы в обводненном состоянии.

Дубление голя осуществляется во вращающихся деревянных барабанах (рисунок 5.10).



а)



б)

Рисунок 5.10 – Барабаны для дубления голя: а – внешний вид, б – схема барабана

Процесс дубления состоит из следующих стадий:

- миграция дубящих веществ из обрабатывающего раствора к поверхности голя и сорбция на поверхности;

- проникновение (диффузия) дубящего раствора вглубь дермы;
- последующее связывание дубящих веществ с активными группами коллагена, с образованием между ними дополнительных мостиков, устойчивых к действию воды.

Макромолекула коллагена представляет собой три соединенных вместе полипептидных цепи, состоящих из аминокислотных остатков. Во влажном состоянии при температуре свыше 45°C происходит разрушение коллагена. Он превращается в глобулярный белок – желатин.

Данный процесс называется *свариванием*, а температура, при которой отмечается конформационное превращение коллагена, – *температурой сваривания*.

С целью укрепления молекулы коллагена и создания дополнительной внутренней структуры за счет образования химических связей коллагена с другими веществами производят процесс дубления.

Классификация дубящих веществ представлена на рисунке 5.11.

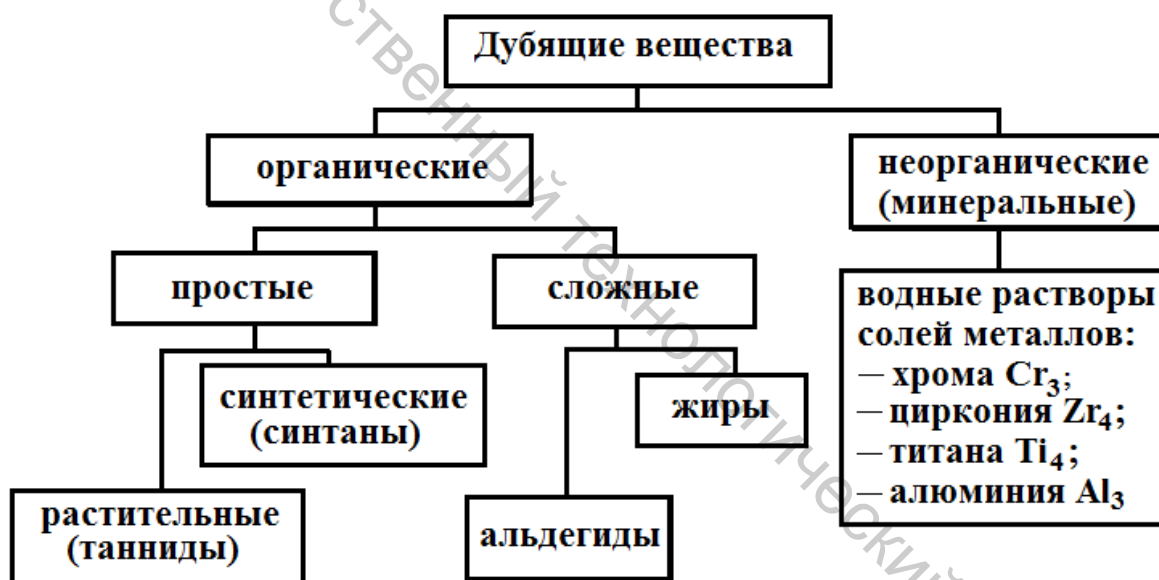


Рисунок 5.11 – Классификация дубящих веществ

Растительные дубящие вещества (танниды) получают путем экстракции из коры ели, ивы, лиственницы, древесины дуба, каштана, кипариса, туи и других растений.

В настоящее время таннидный метод дубления применяется только для дубления кож для низа, так как обеспечивает достаточную температуру сваривания, повышенную устойчивость к истиранию и гидрофобность кож. Основная причина малой применимости: дефицит сырья, так как танниды содержат много полезных веществ и широко используются в других отраслях промышленности (парфюмерия, медицина, фармацевтика).

Синтетические дубители представляют собой водорастворимые продукты конденсации ароматических углеводов (фенола, нафталина и др.) с формальдегидом.

Достоинствами синтанов являются:

– высокая проникающая способность, а следовательно, скорость дубления;

– они дешевле, чем натуральные танниды.

Недостатками являются:

– низкое качество дубления;

– низкая температура сваривания;

– невысокая устойчивость к действию воды (повышенная вымываемость);

– при взаимодействии с воздухом постепенно разлагаются.

Поэтому их применяют только в комбинации с растительными дубителями.

При *альдегидном* дублении дубящим действием обладают продукты полимеризации формальдегида, имеющие гидроксильные группы, которые реагируют с аминокруппами макромолекул коллагена.

Недостатки: кожа имеет недостаточную полноту.

Достоинства: хорошая устойчивость к действию пота.

Чаще формальдегид применяется в комбинации с хромовым или растительным дублением.

При *жировом* дублении в качестве дубящего вещества используется жидкая часть жира морских животных – тюленья ворвань, рыбий жир, содержащие значительное количество непредельных жирных кислот. Использование жиров именно морских животных связано с тем, что температура их плавления составляет около 30 °С, что не превышает температуру сваривания голья.

Голье пропитывают большим количеством жира, а затем подвергают подсушке, в результате чего жир окисляется с выделением альдегида, обладающего дубящими свойствами.

Наибольшее распространение при производстве кож для верха обуви получил *хромовый* метод дубления.

В промышленности широко используются *комбинированные* методы дубления, сочетающие последовательное или совместное воздействие минеральных и органических дубителей (чаще всего для жестких кож и юфти).

Комбинированное дубление позволяет получить кожи, резко отличающиеся по свойствам от кож, выдубленных одним дубителем, ускоряет процесс дубления и снижает себестоимость кожи. Это связано с тем, что при обработке голья минеральными дубителями повышается его проницаемость и активизируются активные группы коллагена, кото-

рые связываются с органическими дубителями. Кроме того, предварительное дубление неорганическими дубящими соединениями существенно повышает температуру сваривания голя, что позволяет проводить основное дубление органическими веществами при повышенной температуре и тем самым ускорить процесс.

Хромовый метод дубления

Хромовое дубление наиболее распространено, существует уже более 150 лет и используется для выработки всех видов кож.

Для понимания механизма хромового дубления необходимо знать свойства соединений хрома и их строение.

Хром образует соединения, в которых степень его окисления может быть равной II, III, VI и VII.

Дубящими свойствами обладают только основные соли хрома со степенью окисления III: CrOHSO_4 и $\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$.

Их получают из дихроматов калия и натрия (хромпиков): $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в которых хром имеет степень окисления VI и которые дубящими свойствами не обладают.

В водных растворах солей атом хрома (III) при определенных условиях может координировать вокруг себя нейтральные молекулы (воды, аммиака, мочевины и др.) или ионы, образуя *комплексный ион*. Число нейтральных молекул, чаще всего, равно шести. Они находятся во внутренней сфере иона. Такой комплексный ион трехвалентного хрома сохраняет свои главные валентности и имеет число положительных зарядов, равное трем. Группы, не входящие в состав самого иона, находятся во внешней координационной сфере и нейтрализуют заряд комплексного иона.

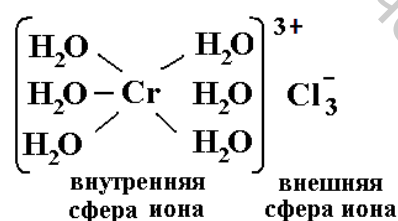
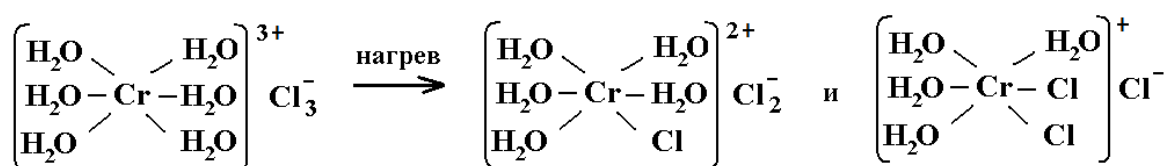


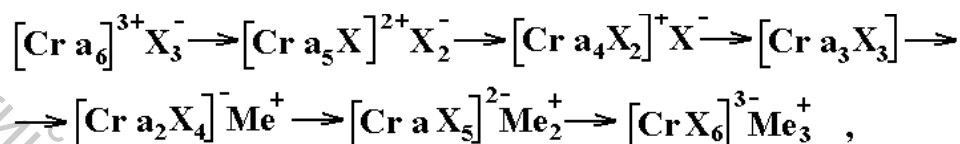
Рисунок 5.12 – Развернутая схема комплексного иона кристаллогидрата хлорида хрома (гексоаквохромхлорид $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Нейтральные молекулы в комплексе могут при определенных условиях заменяться анионами (например, Cl , OH , CO_3 , SO_4 и др.) частично или полностью. При этом каждый анион, вступая в комплексный ион, вносит отрицательный заряд, нейтрализуя главную валентность.

Например, при нагревании раствора, содержащего кристаллогидрат хрома, происходит его видоизменение с образованием следующих комплексов:



Механизм такой замены можно представить в виде схемы



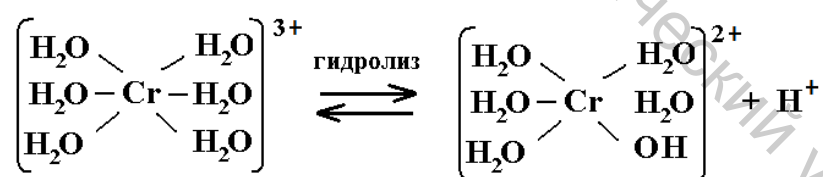
где а – молекулы H_2O , NH_3 , NH_2 и др.; X – кислотный остаток; Me – ион металла (Na, K).

В соответствии с этой схемой могут образовываться три группы комплексных соединений:

- катионные комплексы хрома – соединения, комплексный ион заряжен положительно;
- анионные комплексы хрома – соединения, комплексный ион которых заряжен отрицательно;
- нейтральные или незаряженные комплексы.

Заряд комплексного иона существенно влияет на дубящую способность соединения хрома (III).

Если в качестве заместителя выступает группа OH, то такие соли называют *основными*.



Дубящими действиями обладают только растворимые в воде основные соли хрома, то есть содержащие в комплексе наряду с молекулами воды гидроксильные группы. Наиболее прочное действие проявляется при условии содержания во внутренней сфере комплекса также небольшого количества кислотных остатков (например, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{SO}_3)^{2-}$, HCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.).

Степень основности хромовых комплексов определяется наличием гидроксильных групп во внутренней сфере хромового комплекса и рассчитывается как отношение количества OH-групп, связанных с хромом, к степени окисления хрома, равной трем.

В настоящее время в промышленности используют два основных метода хромового дубления:

- 1) однованный (классический);
- 2) двухванный

Однованное дубление проводится в одном растворе (ванне, жидкости) в барабанах при постоянном вращении. Раствор дубящих солей хрома добавляют в отработанный пикельный раствор, заливая его в барабан на ходу.

Суть способа заключается в последовательной обработке голья растворами хрома разной основности. В начале дубления происходит снижение основности хромового раствора под действием кислоты, содержащейся в голье и растворе. В результате замедляется процесс связывания соединений хрома с белками дермы, но зато они быстро и более равномерно распределяются по толщине голья.

Затем на второй стадии для усиления связывания соединений хрома с белками голье обрабатывается дубящим раствором высокой основности. Для этого после прокраса голья дубящими соединениями в рабочий раствор добавляют щелочные реагенты (например, сульфит, карбонат или бикарбонат натрия), тем самым повышая основность и усиливая связывание дубителя с коллагеном.

Дубление продолжают до получения определенной продубленности – определяется пробой на КИП.

Однованное дубление может иметь несколько вариантов, из которых основными являются:

- а) однофазное (обычное);
- б) двухфазное.

Однофазное дубление производят по следующей схеме:

– отработанный пикель сливают в объеме, соответствующем объему заливаемого хромового раствора;

– в барабан медленно на ходу добавляют раствор хромового дубителя основностью 40–42 % в два приема с интервалом 30 мин. $J_k = 0,7–0,8$;

– через 3–5 часов от начала дубления при полном прокрасе голья (срез должен иметь голубовато-зеленый цвет) добавляют в 2–3 приема с интервалом 50–60 мин 5–10 %-й раствор карбоната натрия (кальцинированная сода) – Na_2CO_3 или гидрокарбоната ($NaHCO_3$) в количестве 0,1–0,3 % от массы голья. При этом достигается более прочная связь хрома с коллагеном.

Заливать нужно **очень медленно**, чтобы не произошла перенейтрализация, то есть образование и отложение на лицевой поверхности полуфабриката гидроксида хрома. Это влечет за собой появление пятнистости и садки лицевой поверхности кожи.

Длительность процесса хромового дубления зависит от вида сырья и назначения кожи и составляет для кож из сырья крупного рогатого скота 10–12 ч, козлины – 8–10 ч, овчины – 6–8 ч.

После окончания дубления полуфабрикат выгружают из барабана на стеллажи, тщательно расправляют, укладывая лицом к лицу для пролежки в течение 24 ч. При этом происходит дальнейшее связывание хромовых соединений с коллагеном.

Дубление начинают при температурах 18–22 °С. Затем в процессе дубления можно повышать температуру до 40 °С. Благодаря этому процесс ускоряется, соединения хрома распределяются по слоям кожи более равномерно, следовательно сокращается длительность дубления.

Двухфазное однованное дубление применяют при выработке кож из шкур крупного рогатого скота повышенных развесов. Производится растворами дубящих соединений хрома двух основностей при $J_k = 0,6–0,7$ в течение 8–10 ч.

Технологическая схема процесса:

– после пикеливания в барабан заливают раствор дубящих соединений хрома основностью 24–27 % в количестве 1,3–1,5 от массы голья + дихромат натрия (1:10) $Na_2Cr_2O_7$ из расчета 0,3 %;

– через 1,5–2 ч вводится раствор дубящих соединений основностью 47–50 % в количестве 0,7–0,8 % от массы голья;

– через 3–4 ч от начала дубления вводят раствор сульфита натрия в три приема с интервалом 20 мин. Расход сульфита натрия – 0,75–0,8 % от массы голья.

При двухфазном дублении достигается более полное продубливание средних слоев дермы. При этом способе дубления образование связи между белком и хромовыми соединениями идет, в основном, по карбоксильным группам коллагена.

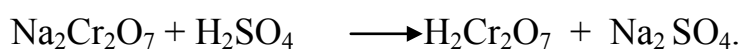
Двухванное дубление – применяется в случаях, когда кожа должна быть более мягкой, чем кожи из шкур крупного рогатого скота (например, при выработке шевро).

Осуществляется в двух жидкостях (ваннах):

а) хромирующей;

б) восстановительной.

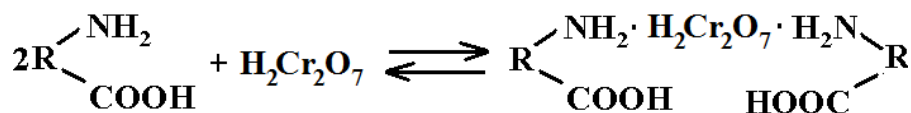
В первой ванне голье обрабатывают в течение 3–4 часов водным раствором хромпика и серной кислоты, в результате чего образуется дихромовая кислота



Дихромовая кислота является соединением хрома (VI) и дубящего действия на коллаген **не оказывает**. Но при этом обладает высокой

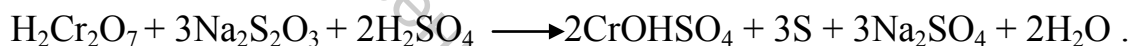
способностью к проникновению и вытесняет воду из голья, заполняя возникшие промежутки.

Голье поглощает и связывает дихромовую кислоту, окрашиваясь при этом в желтый цвет, по схеме



После выгрузки из барабана и пролежки полуфабрикат поступает на обработку во второй, восстановительной ванне, состоящей из водного раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и серной кислоты.

При такой обработке голья дихромовая кислота восстанавливается на волокнах коллагена, образуя сложные хромовые комплексы анионного типа, которые взаимодействуют с аминогруппами коллагена. Реакция восстановления дихромовой кислоты до основных соединений хрома протекает с образованием серы, сульфата натрия и других соединений



Выделяющаяся сера отлагается на волокнах дермы, наполняет кожу и придает ей мягкость и нежность. В процессе дубления голье приобретает голубовато-зеленый цвет.

Двухванное дубление рекомендуется при производстве шевро и некоторых видов перчаточной кожи.

Модификацией двухванного способа дубления является метод «Оригинал», в котором для хромирования голья используют хромовые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и хромпик, а для восстановления — только тиосульфат.

При растворении хромпика в пикельной жидкости образуется дихромовая кислота, которая быстро диффундирует в голье и связывается с основными группами коллагена, а при восстановлении хрома (VI) на волокне образуются хромовые комплексы анионного типа, характерные для двухванного дубления. Одновременно при гидролизе квасцов образуется смесь нейтральных и основных, положительно заряженных сульфатов хрома, которые тоже диффундируют в голье и образуют связи с карбоксильными группами коллагена, то есть по типу однованного дубления.

Таким образом, при дублении методом «Оригинал» происходит связывание дубящих соединений хрома как по типу двухванного, так и по типу однованного дубления. Данный метод дубления используется в производстве кож из козлины и овчины.

Жидкости, сливаемые из барабанов после хромового дубления, содержат большое количество солей хрома (8...14 г/л). Эти соли необходимо регенерировать (восстановить), чтобы повторно использовать. Регенерация солей хрома производится едким натром, известью, хлоридом натрия или с помощью катионитовых фильтров. Таким образом, не только снижается расход солей хрома, но и уменьшается загрязнение сточных вод кожевенного завода.

Основными производственными дефектами кож хромового дубления являются: стяжка и усадка лицевой поверхности, резко выраженная неравномерность распределения дубящих соединений по толщине, наличие значительных количеств не связанных с коллагеном соединений хрома. Причинами появления указанных дефектов могут быть недостаточная пропикелеванность голя, высокая основность дубильных соединений хрома на начальной стадии дубления, резкое и запоздалое повышение основности дубильного раствора карбонатом натрия в процессе дубления.

После дубления осуществляют пролежку выдубленного полуфабриката. Цель пролежки заключается в упрочнении связи дубящих веществ с молекулами коллагена и в восстановлении структуры голя. Пролежку можно заменить обработкой горячей водой в течение 1 часа. Повышенная температура активизирует работу имеющихся в структуре хромовых комплексов, в результате чего происходит додубливание.

Качество выполнения дубления определяют следующими способами:

1. Определение пробы на КИП. Метод заключается в выдерживании образцов кожи размером 4–5 см в кипящей воде в течение 2–3 мин. Под действием температуры площадь образца сокращается. Если усадка площади составляет не более 5 %, то процесс дубления считается законченным. Если усадка превышает 5 %, то процесс дубления корректируют и продолжают, пока показатель пробы на КИП не будет соответствовать установленной норме.

2. По величине температуры сваривания кожи. Температура сваривания хромового полуфабриката должна быть не ниже 105 °С.

3. По показателю гигротермической устойчивости. Характеризует способность влажной кожи сохранять свою прочность при действии повышенных температур, но ниже, чем температура сваривания. Чем ближе значение гигротермической устойчивости к 100 %, тем качественнее выполнены процессы дубления.

5.2.5 Последубильные и красильно-жировальные процессы и операции

Цель механических последубильных операций – подготовка выдубленного полуфабриката к отделке.

Красильно-жировальные операции (жидкостная отделка) обеспечивают готовой коже высокое качество, красивый внешний вид и необходимые физико-механические свойства. Содержание и последовательность операций зависят от вида сырья и назначения кожи.

Механические последубильные операции оказывают существенное влияние на качество и расход кожевенного сырья на единицу площади. К ним относятся операции:

- 1) промывка;
- 2) пролежка;
- 3) отжим;
- 4) строгание.

Промывка. После дубления полуфабрикат промывают проточной водой, удаляя не связанные с коллагеном дубящие вещества.

Пролёжка – осуществляется с целью более полного связывания дубящих соединений с коллагеном. В ходе пролежки (не менее 8 ч) восстанавливается структура, равномерно распределяются и лучше связываются с кожей дубящие и жирующие вещества, выравнивается содержание влаги на различных участках.

Отжим. После дубления и пролежки полуфабрикат содержит около 70 % влаги. Избыток влаги может отрицательно повлиять на ход последующих операций.

Лишнюю влагу удаляют механическим отжимом на проходных валичных машинах до содержания влаги в полуфабрикate 55–60 %.

Строгание – выравнивание полуфабриката по толщине на строгальных машинах и получение гладкой бахтармянной поверхности.

К красильно-жировальным операциям (жидкостная отделка) относятся:

- 1) нейтрализация;
- 2) крашение;
- 3) жирование;
- 4) додубливание и наполнение;
- 5) гидрофобизация.

Красильно-жировальные операции выполняют в подвесных барабанах с частотой вращения 12 ... 14 мин⁻¹ без выгрузки полуфабриката со сменой лишь рабочих растворов.

Нейтрализация. Применяется, в основном, для кож хромового метода дубления. Для кож хромтаннидного и хромсинтанового методов

дубления не проводится.

Нейтрализация необходима для удаления из полуфабриката лишней кислоты, затрудняющей процессы крашения и жирования.

Красящие и жирующие вещества имеют подкисленную среду, полуфабрикат после дубления – тоже кислую среду. Поэтому, в целях создания благоприятных условий для химических реакций при последующих операциях необходимо довести состояние кожи до нейтрального или слабощелочного.

Нейтрализация является завершающим процессом хромового дубления, в ходе которого упрочняются связи соединений хрома с коллагеном. Одновременно изменяется состав связанных с белком хромовых комплексов в направлении частичного замещения их кислотных остатков щелочными агентами.

Однако нужно помнить, что чрезмерное повышение основности хромового соединения, связанного с белком, вследствие потери кислоты может привести к ослаблению связи хромового комплекса с коллагеном (раздубливанию). При перенейтрализации кожи получаются рыхлыми и отдушистыми, возможна садка лицевой поверхности.

Нейтрализация осуществляется в три этапа:

1 этап: промывка теплой проточной водой ($T = 30\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение 30–40 мин для удаления небольших количеств свободной кислоты, нейтральных солей и несвязанных хромовых соединений.

Эта стадия является обязательной. Если не промыть, то несвязанный хром осаждается нейтрализующим щелочным раствором в лицевом слое, в результате после сушки появляется белый налет.

2 этап: обработка раствором бикарбоната (гидрокарбоната) натрия NaHCO_3 при температуре $T = 30\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 45–60 мин, $\text{Ж}_k = 2\text{--}2,5$. Нейтрализующие вещества заливаются в виде 5–10 %-го раствора в 2–3 приема.

3 этап: повторная промывка для удаления продуктов нейтрализации (солей) в течение 30–40 мин при $T = 30\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

После нейтрализации рН полуфабриката составляет 4,5–5,5.

Иногда нейтрализацию проводят с использованием синтетических дубителей, особенно для кож светлых тонов. Это позволяет совмещать нейтрализацию с додубливанием.

Крашение – это процесс придания поверхности полуфабриката прочной окраски.

Выделяют два способа крашения:

- барабанное (жидкостное);
- покрывное (сухое).

При *барабанном* крашении полуфабрикат обрабатывается водным раствором красителя, имеющим температуру $60\text{--}65\text{ }^{\circ}\text{C}$, во вращающем-

ся барабане в течение 1 ч. При этом достигается равномерная, глубокая и прочная окраска полуфабриката (прокрас происходит по всей толщине материала).

При *покрывном* крашении краситель распыляется на лицевую и бахтармянную стороны полуфабриката.

Для барабанного крашения применяют следующие красители:

- кислотные (анионные);
- прямые;
- хромовые (протравные);
- металлсодержащие;
- основные (катионные);
- активные.

Кислотные красители представляют собой натриевые соли ароматических сульфокислот с общей формулой RSO_3Na и применяются для окрашивания полуфабриката любого вида дубления. В водных растворах они диспергируют с образованием цветных анионов. Их растворы устойчивы к действию кислот и щелочей, равномерно окрашивают кожу в яркие тона с удовлетворительной глубиной прокрашивания и с хорошей устойчивостью окрасок.

Прямые красители по химической природе аналогичны кислотным красителям, но частица их имеет больший молекулярный вес, и они не проникают глубоко в структурные элементы полуфабриката. В связи с этим окрашивают кожу равномерно, однако не дают глубокого прокраса. Их существенным недостатком является то, что со временем, создаваемый ими яркий тон под действием влаги и пота исчезает.

Хромовые (протравные) красители представляют собой растворимые в воде соединения, содержащие заместители, способные образовывать комплексные соединения с металлами, в частности с хромом, введенным в кожу в процессе дубления (крашение по металлической протраве). При наличии кислотных групп эти красители обладают сродством к белковым волокнам.

Хромовые красители взаимодействуют с белками с образованием как ионных связей краситель – белок, так и координационных дополнительных связей краситель – металл – белок. В результате такого комплексообразования краситель утрачивает растворимость и прочно связывается с белковым веществом. Получаемые окраски исключительно устойчивы ко всем видам физико-механических воздействий, но менее яркие. С появлением металлсодержащих красителей практическое значение хромовых красителей резко уменьшилось.

Металлсодержащие красители представляют собой внутрикомплексные соединения красителя с металлами (чаще всего хрома (III), реже кобальта, никеля и железа (III)). Технология крашения металлсо-

держащими красителями мало отличается от технологии крашения кислотными красителями.

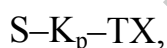
По сравнению с кислотными и хромовыми красителями металлсодержащие красители дают более яркую и глубокую окраску, более устойчивую к действию света и химических реагентов. Они являются универсальными, то есть имеют одинаковое сродство к кожа́м различного дубления – хромового, таннидного, комбинированного и др.

Основные красители представляют собой соли ароматических оснований с минеральными или органическими кислотами $R - NH_2 \cdot HX$. Они применяются для углубления окрасок после крашения кожи хромового дубления прямыми или кислотными красителями.

В водных растворах эти красители диссоциируют с образованием цветных катионов. Компенсирующими анионами обычно являются хлориды, бисульфаты, оксалаты. Основные красители окрашивают волокна (шерсть, кожу) в нейтральной среде, образуя соединения с кислотными группами волокна. Их основной недостаток – слабая светостойкость. Основные красители нельзя применять в смеси с прямыми и кислотными красителями, так как это приводит к их коагуляции.

Активные красители содержат в своём составе атомы или группы атомов, способные реагировать с функциональными группами белков с образованием ковалентных связей. Поэтому окраски отличаются высокой устойчивостью к мокрым обработкам и другим физико-механическим воздействиям.

В общем виде могут быть представлены формулой



где S – группы, придающие растворимость молекулам красителя (сульфогруппа, карбоксильная, сульфэфирная); K_p – часть молекулы, определяющая цвет красителя (моноазо-, дисазо-, антрахиноновые и др.); TX – реакционноспособная группа (X – атом, способный отделяться при взаимодействии активных красителей с волокном).

Активные красители обеспечивают широкую гамму окрасок, превосходящих традиционные красители по равномерности, глубине, яркости.

Кислотные, прямые и металлсодержащие красители взаимодействуют с аминогруппами коллагена и комплексами хрома, а основные красители – с карбоксильными группами коллагена и органическими дубителями, используемыми в качестве протравы перед крашением основными красителями.

Для барабанного крашения полуфабриката хромового дубления, в основном, применяют синтетические кислотные и прямые красители анионного характера (несут отрицательный заряд), а также металлсодержащие красители.

Основные красители используются крайне редко (для крашения велюра и перчаточных кож), так как в хромовой коже карбоксильные группы уже связаны с хромом. Поэтому основные красители, являющиеся катионными красителями (несут положительный заряд), используются для крашения полуфабриката растительного и хромрастительного дубления.

Процесс крашения полуфабриката включает четыре стадии:

- диффузия красителя из раствора к поверхности волокнистого материала;
- сорбция красителя наружной поверхностью волокна;
- диффузия красителя внутрь волокна;
- связывание красителя с волокном.

Крашение осуществляют в аппаратах (барабанах) при механических воздействиях (вращении). В барабанах окраску мягких кож проводят в водной среде при $J_k = 2-3$, температуре $60-65$ °С, расходе красителей 1–2 % от массы кож. Раствор красителя добавляют в 2–3 приема с интервалом 5–10 минут. Продолжительность крашения 60–80 мин. После крашения кожи промывают 15–20 минут при температуре $50-60$ °С.

Жирование – придание полуфабрикату мягкости, гибкости, водостойкости в результате введения в ее структуру жирующих веществ.

Жиры адсорбируются на поверхности структурных элементов кожи в виде несплошного слоя, разделяют их, снижают трение между ними в процессе деформации кожи. В результате кожа приобретает повышенную прочность и пластичность без ухудшения гигиенических свойств.

Жирующие материалы по происхождению делят на:

- природные (натуральные) – жиры наземных и морских животных, растительные масла;
- синтетические (минеральные масла, парафины), полученные в результате химической переработки нефти.

Кожи хромового метода дубления жируют эмульсиями жиров (*эмульсионное жирование*), которые представляют собой жидкость (воду), в которой во взвешенном состоянии находятся мелко раздробленные частицы жира, удерживаемые в этом состоянии в результате добавки эмульгатора. В состав эмульсий добавляют сульфированные жиры, касторовое масло, мыло, минеральное масло, синтетические жирующие вещества и др. Эмульсионное жирование кож производится во вращающихся барабанах при температуре $60-65$ °С, в течение 1–1,5 ч.

Юфть и кожу для низа обуви жируют смесью расплавленных жиров (без добавления воды).

Жирование кож для низа обуви осуществляется после операции наполнения в жировальном барабане с подачей подогретого воздуха.

Жирование юфти осуществляется следующим образом: полуфаб-

рикат в развернутом виде загружается в заранее подогретый горячим воздухом барабан и после его вращения в течение 15–20 минут в два приема с интервалом 15–20 мин заливается жирующая смесь, нагретая до температуры 65–75 °С. Продолжительность жирования юфти 1,3–1,5 часа.

Жирование обеспечивает содержание жира в кожах хромового дубления 3–8 %, юфти – до 28 %.

Додубливание и наполнение.

Цель **наполнения** – выравнивание физико-механических свойств, толщины и плотности кож по топографическим участкам, повышение их полноты, эластичности, устойчивости к истиранию, действию воды, химических реагентов и пота, уплотнение лицевой поверхности кож и устранение отмина и отдушистости. Выравнивание свойств топографических участков полуфабриката обеспечивает повышение полезной площади кроя кож.

Наполнение кожи проводится водными дисперсиями или растворами полимеров (акриловых и их сополимеров с диеновыми производными).

Водные дисперсии полимеров обладают избирательным действием: больше уплотняют и наполняют рыхлые участки полуфабриката. Наполнение водными дисперсиями полимеров способствует снижению водопроницаемости кож, выравниванию плотности кож по топографическим участкам за счет избирательного отложения полимера, увеличению прочности кожи при растяжении. Недостатками такого наполнения являются заметная усадка кожи и её резиноподобность. Этих недостатков можно избежать, если сочетать наполнение с додубливанием синтетическими дубителями.

Для кож хромового метода дубления в качестве наполнителей используют дисперсию МХ-30, латексы ПН-30К, БН-30К-2, БСК-30 (СКС-30), акриловую эмульсию МБМ-3.

Количество вводимых дисперсий колеблется от 0,5 до 4 % сухого полимера от массы строганного полуфабриката в зависимости от сбежистости и заполистости. Перед применением производится корректировка рН дисперсий гидроксидом аммония до 7,5–9,5. Наполнение полуфабриката хромового метода дубления проводится, чаще всего, при $J_{\kappa} = 1-1,2$ и температуре 55–65 °С.

Наполнение растворами гидрофильных полимеров сохраняет высокие гигиенические свойства кожи, ускоряет дубление при уменьшенном расходе хромового дубителя (в случае проведения операции наполнения перед дублением). Однако при этом увеличивается жесткость кож за счет дополнительного взаимодействия между структурными элементами кожи, отмечается одинаковое отложение полимера в плотных и рыхлых участках кожи.

При выработке кож для верха обуви для наполнения применяют раствор смолы ДДАМ, акрилатный олигомер ОЛД 03М и др.

Кожи для низа обуви наполняют веществами, повышающими термо-, потостойкость и эластичность кож, осветляющими их и предохраняющими от пересыхания: сульфатом магния – 3–3,5 %, алюмокалиевыми квасцами – 1–1,5 %, патокой – 5–6 % от массы строганного полуфабриката. Соли магния и алюминия связывают и закрепляют в дерме свободные танниды, повышают термостойкость кож. Сульфат магния и патока за счет гигроскопичности задерживают влагу в кожах и не дают им пересыхать. Осветление полуфабриката осуществляется щавелевой кислотой или тиосульфатом натрия в кислой среде.

Назначение **додубливания** – дополнительное формирование структуры дермы (так как при основном дублировании не всегда удается максимально ввести в дерму дубящие вещества и равномерно распределить их по слоям), уменьшение тягучести, уплотнение лицевой поверхности кожи и подготовка полуфабриката к сушке.

Додубливание таннидами уплотняет лицевой слой кожи, повышает её наполненность, но придает жесткость. Синтетические дубители в меньшей степени уплотняют и наполняют кожу, но сохраняют её специфические свойства. Могут при додубливании также применяться минеральные дубители, однако полуфабрикат при этом отличается повышенной тягучестью и плохой шлифуемостью.

Наиболее оптимальный результат додубливания достигается при одновременном использовании растительных и синтетических дубителей и их комбинаций с солями хрома.

Додубливание органическими дубителями ведется после операций промывки, нейтрализации, крашения и жирования. Додубливание солями хрома при выработке кож для верха обуви из шкур КРС крупного развеса при необходимости может проводиться после операции строгания полуфабриката до нейтрализации при основности хромового дубителя 36–42 % и его расходе 1–2 % от массы строганного полуфабриката.

В настоящее время актуальным является совмещение процессов жирования, наполнения, додубливания и осветления полуфабриката.

Гидрофобизация. Цель операции – повышение водостойкости кожи. Эта цель может быть достигнута в процессе выполнения операции жирования. Однако при эксплуатации изделий кожа теряет до 50 % содержащегося в ней жира. Кроме того, технологические возможности использования сильно жированных кож ограничены.

Поэтому наиболее удобным способом повышения водостойкости является обработка кож с помощью специальных веществ – гидрофобизаторов, которые могут вводиться в процессах жирования, наполнения и додубливания.

Наиболее распространенными гидробобизаторами являются хромолан (раствор хромовой комплексной соли стеариновой кислоты в изопропиловом спирте) и силиконы (кремнийорганические соединения).

Обработка полуфабриката силиконами производится в барабане после жирования поверхностным нанесением (щетками или распылением), а также погружением кож в раствор (эмульсию) силикона.

5.2.6 Сушильно-увлажнительные и отделочные операции

Основной целью данной группы операций является окончательное формирование структуры кожи с приданием ей необходимых свойств, толщины и внешнего вида.

В процессе сушки из полуфабриката удаляется избыточная влага, полученная в процессе красильно-жировальных операций, и создаются условия для последующей отделки кож в сухом состоянии.

Заключительные операции отделки направлены на придание полуфабрикату кож товарного вида и потребительских свойств.

Операции отделки кож в сухом состоянии включают:

1. Физико-химические операции.

К ним относятся: грунтование, покрывное крашение.

Покрывное крашение придает коже необходимый внешний вид.

2. Механические операции.

К ним относятся: шлифование, тиснение и нарезание, лощение, прокатка, разводка, разбивка, тяжка и др.

Механические операции отделки изменяют упруго-пластические свойства кож и внешний вид их покрытия, существенно влияют на выход кож по площади и на их качество.

Механические операции отделки подразделяются на:

– операции, предшествующие сушке, то есть выполняемые после красильно-жировальных процессов;

– операции, выполняемые после сушки и увлажнения.

К механическим операциям, предшествующим сушке, относятся:

1) промывка и отжим;

2) разводка;

3) обрезка краев.

Промывка и отжим. Промывка осуществляется в воде в течение 5–10 мин с целью удаления из полуфабриката несвязанных веществ. Отжим избытка влаги производится на валичных машинах с подогревающимся валом, чтобы повысить эффективность последующей разводки, до влажности полуфабриката 55–60 %.

Разводка. Выполняется для разглаживания складок и морщин на коже и придания гладкости лицевой поверхности. Вследствие происходящего при разводке растягивания увеличивается площадь кожи на 10–15 %, уменьшается ее толщина, происходит ориентация ее структурных элементов и изменение механических свойств.

Разводку выполняют на разводных валичных машинах.

Обрезка неровных краев кож способствует лучшей наклейке кож на пластины или плиты сушил в процессе сушки. Выполняется с помощью специальных машин для обрезки краев или вручную ножами.

Сушка – это процесс удаления из полуфабриката избыточной влаги, поглощенной в ходе операций жидкостной отделки. В процессе сушки происходит также дополнительное связывание дубящих веществ с волокнами коллагена, уплотнение структуры кожи, изменение площади и толщины.

Удаление влаги из кожевенного полуфабриката может осуществляться либо механическим, либо тепловым способом.

Механический способ заключается в удалении части влаги намокания путем отжима, прессования или центрифугирования. Этот способ позволяет довести влажность кожи только до 45–55 %. Дальнейшее удаление влаги намокания, капиллярной и части гидротационной влаги осуществляется только тепловым способом – сушкой.

Сушка представляет собой способ удаления влаги путем её испарения при температуре ниже температуры кипения воды.

Продолжительность процесса сушки зависит от температуры сушки, относительной влажности и давления воздуха, скорости обмена воздуха у поверхности высушиваемого материала.

Различают три вида сушки:

– подвяливание – удаление из полуфабриката части влаги (до влажности 40–50 %);

– основная сушка – доведение содержания влаги в полуфабрикate до 14–15 %;

– подсушивание – удаление из полуфабриката влаги, введенной при увлажнении или покрывном крашении.

При сушке происходит усадка полуфабриката по толщине и площади, которая связана с образованием в нем больших усадочных напряжений в результате действия капиллярного давления и межмолекулярных сил. Усадка кожи при сушке обусловлена удалением капиллярной влаги (влаги, содержащейся в средних и мелких порах), а резкое уменьшение площади полуфабриката в конце сушки связано с удалением влаги гидротации (влаги, связанной с коллагеном). Удаление влаги намокания (влаги, содержащейся в крупных порах) не сказывается на размерах полуфабриката.

Усадка особенно высока при сушке полуфабриката, не зафиксированного на какой-либо поверхности. Поэтому в свободном состоянии сушат только кожи для низа обуви, усадка которых наименьшая (5–6 %), так как их структура, в основном, формируется в процессе дубления таннидами. У кож хромового метода дубления структура перед сушкой ещё окончательно не сформирована, поэтому при сушке в свободном состоянии они резко деформируются, усадка достигает до 30 %. Юфть при сушке в свободном состоянии дает усадку 10–11 %.

Величина усадки зависит от способа сушки, а также от качества проведения предшествующих процессов дубления, наполнения, жирования и должна быть минимальной.

Применяются следующие способы сушки:

- конвективная;
- контактная;
- контактно-вакуумная;
- радиационная;
- токами высокой частоты (ТВЧ);
- сублимацией.

Конвективная сушка – сушка полуфабриката в потоке нагретого воздуха. Полуфабрикат в сушке может размещаться на шестах в свободном состоянии (рис. 5.13) или закрепляться в растянутом состоянии на перфорированных пластинах (стеклянных, пластмассовых, металлических) с помощью специальных зажимов или наклейкой (рис. 5.14).

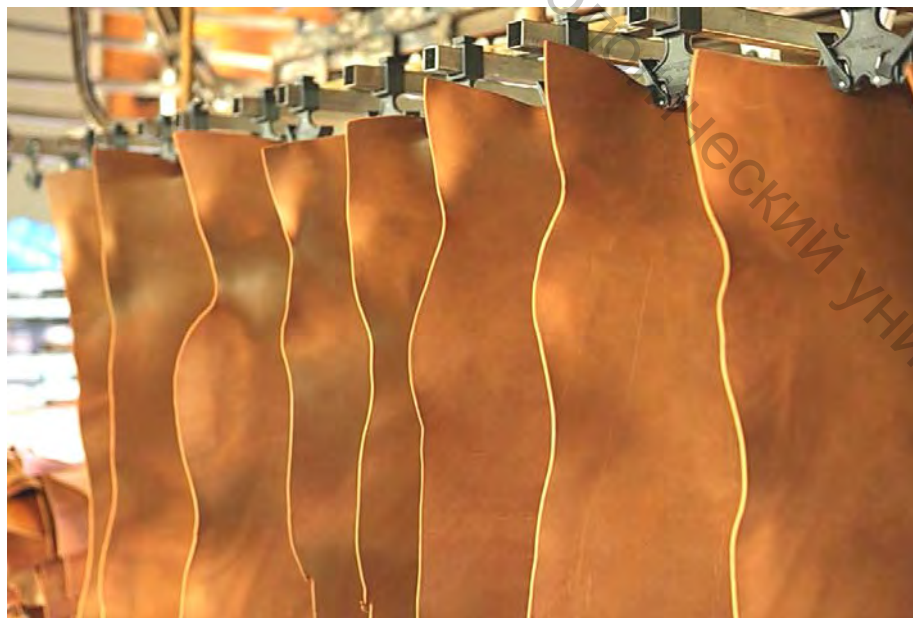


Рисунок 5.13 – Сушка кож в свободном состоянии



Рисунок 5.14 – Сушка кож на пластинах в фиксированном состоянии

При сушке внаклейку влажный полуфабрикат (оптимальная влажность 60 %) наклеивают на пластины преимущественно лицевой стороной, поэтому растворимые вещества при сушке диффундируют к бахтармянной поверхности, а лицевая поверхность остается гладкой и ровной. Применяются стеклянные, дюралюминиевые пластины, пластины из стеклопластика. Клей должен хорошо удерживать кожу на пластинах, не проникать глубоко в дерму, легко смываться с пластин. Применяются клеи на основе крахмала, отвара льняного семени, казеина, карбоксилметилцеллюлозы, полиакриламида и др.

Параметры конвективной сушки: температура воздуха – 40–60 °С, относительная влажность воздуха – 40–55 %, скорость движения воздуха – 1–2 м/с. Время сушки 4–6 часов.

Контактная сушка – сушка путем непосредственного соприкосновения влажного материала с нагретой поверхностью. Скорость сушки выше, чем при конвективном способе.

Контактно-вакуумная сушка – сушка соприкосновением с нагретой поверхностью в условиях вакуума. Под действием вакуума испарение воды значительно ускоряется.

В вакуумно-контактных сушилках нагреваемая плита имеет ряд отверстий, влага, забираемая из материала вакуум-насосами, направляется через эти отверстия в трубопроводы. На рабочую плиту опускается герметически закрываемая крышка.

Преимущества контактно-вакуумной сушки:

- максимальная скорость сушки и малая продолжительность процесса (3–10 мин);
- невысокие температуры нагрева плиты;
- точное регулирование степени высушивания материала в зави-

симости от продолжительности обработки;

- получение разглаженной и расправленной поверхности полуфабриката благодаря одновременному действию вакуума и давления;
- небольшие размеры сушильных установок;
- пониженная трудоемкость процесса.

Сушка инфрокрасными лучами – основана на поглощении лучистой энергии с переходом её в тепловую в высушиваемом материале. Применяется при подсушке кожи после покрывного крашения.

Сушка ТВЧ – основана на нагреве материала в быстроизменяющемся электрическом поле. Обеспечивает создание большого количества теплоты в отдельных наиболее увлажненных местах полуфабриката. При этом практически не происходит усадка кож по площади, продолжительность сушки небольшая, применяемое оборудование негабаритное. Недостаток – значительные затраты на электроэнергию по сравнению с другими способами сушки.

Сушка сублимацией – основана на удалении воды из замороженного полуфабриката при пониженном давлении окружающего воздуха. Требуется применения специальных сушильных устройств.

Наиболее часто кожи для верха обуви в целях предотвращения большой усадки сушат в две или три стадии: на первой стадии – до равновесной влажности с окружающей средой в свободном состоянии или внаклейку, на второй – в фиксированном состоянии или в вакуумсушилках.

При трехстадийной сушке полуфабрикат высушивают до влажности 28–40 % в вакуумных сушилках, досушивают в свободном состоянии до равновесной влажности с окружающей средой и затем после увлажнения и механической тяжки проводят заключительную сушку в фиксированном состоянии. Многостадийная сушка используется для получения мягких эластичных кож.

Увлажнение. После основной сушки волокнистая структура дермы частично склеивается, жесткость полуфабриката повышается. Для эффективного проведения последующих механических операций (тяжки, прокатки, разбивки в барабане) осуществляется повышение деформируемости и пластичности полуфабриката в результате его увлажнения. Вода ослабляет межцепное взаимодействие в коллагене, разрушает неводостойкие межмолекулярные связи, снижает трение между элементами структуры дермы, способствуя деформируемости полуфабриката.

Увлажнение производят следующими способами:

1. Погружением в воду (температура 30–35 °С) на несколько секунд с последующей пролежкой в течение 16–24 ч под брезентом или в специальных камерах, в результате чего влажность полуфабриката увеличивается до 30 %.

2. Паровоздушной смесью во влажно-тепловых камерах при температуре 50–55 °С и влажности воздуха 95–97 %. При этом лишняя влага не поглощается полуфабрикатом, кожа увлажняется равномерно и пролежки не требуется.

3. Контактным (термодиффузионным) способом, при котором помещенный между увлажненными тканевыми лентами полуфабрикат перемещается по поверхности горячего каландра и за счет нагревания происходит диффузия воды внутрь полуфабриката. При данном способе обеспечивается более равномерное распределение влаги в полуфабрикате по толщине и площади за короткий период времени, исключается необходимость последующей пролежки.

Среди всех отделочных операций особое место занимает покрывное крашение.

Покрывное крашение – нанесение на лицевую поверхность полуфабриката покрытия, предназначенного для получения модного цветового тона, скрытия имеющихся дефектов лицевой поверхности, а также защиты полуфабриката от влаги, механических и химических воздействий.

Покрывное крашение осуществляют на установках для покрывного крашения, схема которых представлена на рисунке 5.15.

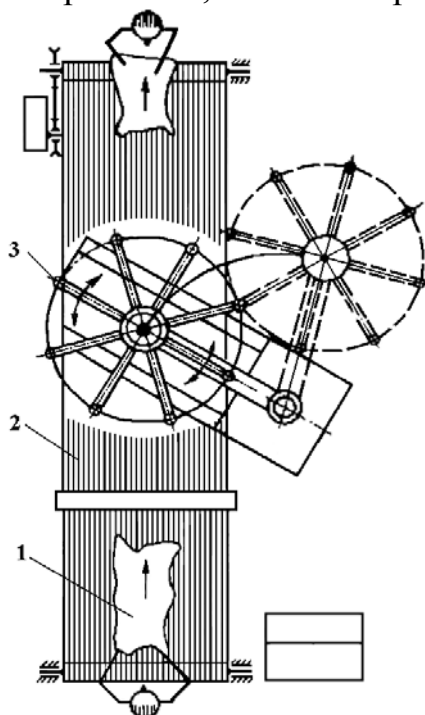


Рисунок 5.15 – Схема машины для нанесения покрытия распылением

Кожа 1 на транспортере 2 перемещается на проволочном конвейере сначала под датчиками, которые фиксируют ее контуры и площадь и передают эти данные в микрокомпьютер. При последующем прохождении кож в кабине с распылительными головками 3, управляемыми микрокомпьютером, краска наносится только в тех местах транспортера, где находится кожа.

Для крашения применяются покрывные композиции, в состав которых входят:

- пленкообразователи, являющиеся основой покрывной пленки;
- пигменты, придающие пленке необходимый цвет;
- пластификаторы;
- растворители;
- диспергаторы, стабилизаторы, пеногасители и другие вспомогательные вещества.

В зависимости от вида, количества и местоположения дефектов лицевой поверхности и назначения кожи применяют различные виды и методы отделки.

Различают пять основных видов покрытий:

1. *Казеиновое покрытие* образуется казеиновыми красками, основой которых является белок казеин, получаемый при осаждении молока.

Казеиновые покрытия обладают высокой термо- и механической устойчивостью, устойчивостью к органическим растворителям, не образуют сплошной пленки и поэтому полностью сохраняют гигиенические свойства кож, их мереву и гриф. Недостатками этого покрытия являются низкие водостойкость и укрывистость. Для повышения водостойкости проводят закрепление покрытия формалином. Казеиновая отделка применяется при выработке кож для верха обуви с естественной лицевой поверхностью черного цвета и юфти.

2. *Эмульсионное покрытие* образуется красками на основе эмульсионных пленкообразователей, полученных эмульсионной полимеризацией или сополимеризацией акриловых мономеров и диеновых производных. Для его закрепления используют водные (щелочно-казеиновый раствор, восковая эмульсия), органо-водные (бесцветные нитроэмульсионные лаки ЭНЦ-542, ЭНЦ-5183 и окрашенные в черный и белый цвета ЭНЦ-597) и органические (нитролак НЦ-573, полиуретановый лак УР-5112) растворы. Это покрытие получило наибольшее распространение при отделке кож для верха обуви хромового дубления всех видов и любого цвета, вырабатываемых как с сохранением, так и с облагораживанием лицевой поверхности.

3. *Эмульсионно-казеиновое покрытие* образовано комбинацией эмульсионного и казеинового покрытий: в нижних слоях используются эмульсионные пленкообразователи в качестве непигментированных грунтов и покрывной краски, а в верхнем слое – казеиновое покрытие.

Используется при отделке полуфабриката со значительным количеством дефектов лицевой поверхности, при создании искусственной лицевой поверхности с сохранением приятного грифа кожи

4. *Нитроэмульсионное покрытие* – покрытие, у которого нижний слой формируется из эмульсионных пленкообразователей, а верхний слой — из нитропокрытия на основе нитроэмалей НЦ-583.

Достоинствами нитроэмульсионного покрытия являются высокая водостойкость и укрывистость, а недостатками – невысокая адгезия к поверхности коже, склонность к старению, резкое снижение гигиенических свойств, огнеопасность и высокая стоимость. Самостоятельно нитроэмульсионное покрытие применяется при отделке кож для верха обуви, галантерейных и одежных кож, а также для закрепления с целью повышения термостойкости покрытия при других способах отделки.

5. *Лаковое покрытие* – образуется, если на нижний слой покрытия на основе эмульсионных пленкообразователей нанести слой полиуретанового лака. Характеризуется высоким блеском.

Все указанные виды покрытий, за исключением казеинового, являются многослойными, формируются в несколько приемов путем последовательного нанесения на поверхность полуфабриката грунта, покрывной краски и закрепителя.

Грунтование – это нанесение на поверхность полуфабриката непигментированного пропитывающего и пигментированного грунта.

При выработке кож с естественной лицевой поверхностью наносят непигментированный грунт на основе водных дисперсий полимеров, который прочно связывается с кожей и обеспечивает адгезию последующих слоев покрытия, в том числе и пигментированного грунта.

При выработке кож со шлифованной лицевой поверхностью наносят пропитывающий грунт, предназначенный для снижения отдушистости, устранения отмина и создания подложки для последующих слоев покрытия. Пропитывающий грунт получают на основе полиуретановых предполимеров в органических растворителях и дисперсий полиуретанов, водных дисперсий синтетических полимеров, не образующих пленок на поверхности.

Пигментированный грунт придает поверхности кожи необходимую окраску, так как содержит пигменты, и выравнивает микронеровности на поверхности кожи.

Покрывная краска (средний слой покрытия) наносится на загрунтованную поверхность кожи тонкими слоями путем двух – четырехкратного распыления с промежуточными подсушками. Это придает коже окончательную окраску, блеск или матовость.

В последнюю очередь наносится закрепитель покрытия, который улучшает внешний вид кожи, термомеханическую устойчивость и в отдельных случаях водостойкость. Наиболее целесообразно наносить закрепитель дважды, с промежуточным прессованием.

В качестве закрепителей применяют растворы или дисперсии нитроцеллюлозы, казеин с формалином, полиуретаны. Вид закрепителя покрытия оказывает основное влияние на выбор обувных аппретур и последующих композиций при отделке обуви.

Выделяют следующие способы отделки лицевой поверхности:

1. *Анилиновая* отделка – заключается в нанесении на поверхность кожи тонкого бесцветного или слегка окрашенного закрепителя покрытия на основе нитроэмульсионных лаков или их растворов. Она в наибольшей степени сохраняет естественный внешний вид, мереву и гриф кожи. Для этого способа отделки требуется полуфабрикат, не имеющий заметных лицевых дефектов, с равномерным барабанным крашением. Кожу с анилиновой отделкой выпускают для верха обуви, перчаток и одежды.

2. *Полуанилиновая* отделка – применяется для кож со шлифован-

ной или подшлифованной поверхностью, содержащей мелкие неглубокие дефекты. Заключается в нанесении тонкого слоя покрывной краски на основе пигментированных эмульсионных пленкообразователей (водные дисперсии полимеров) с последующим нанесением прозрачного закрепителя покрытия, применяемого при анилиновой отделке.

3. Отделка «*Антик*» заключается в нанесении на традиционное светлое покрытие более темной краски с помощью распыления с последующим тиснением, осторожным промыванием вручную без разрушения слоя темной краски и закреплением. Таким образом, достигается античный эффект.

4. Отделка «*Флорантик*» заключается в нанесении на кожу с основным покрытием светлого (например, желтого) тона тонкого слоя мягкого покрытия (например, черного цвета), которое закрывает основной тон. В процессе изготовления обуви этот верхний слой в различных участках стирается (полируется) и проступает светлое покрытие. Это позволяет сочетать пятна двух контрастных цветов, постепенно переходящих друг в друга, и получать различные колористические эффекты («полирэффекты»).

К механическим операциям, выполняемым после сушки и увлажнения, относятся:

- 1) шлифование;
- 2) тяжка;
- 3) разбивка;
- 4) прессование и глажение;
- 5) лощение;
- 6) прокатка.

Шлифование – снятие тонкого слоя полуфабриката с лицевой стороны или бахтармы. Проводится с бахтармянной стороны для выравнивания по толщине и придания поверхности бархатистости, а с лицевой стороны – для устранения дефектов или получения необходимого ворса у таких типов кож, как велюр, нубук и замша. Его осуществляют на специальных шлифовальных машинах, имеющих в качестве рабочего органа вал, обтянутый мелкозернистым абразивным материалом. После шлифования на этом же оборудовании проводят обеспыливание с помощью щеток или форсунок.

Тяжка – осуществляют для придания полуфабрикату кожи мягкости и эластичности. При тяжке кожа растягивается и изгибается, склеившиеся при сушке волокна кожи разъединяются и ориентируются, площадь увеличивается.

Тяжку производят на проходных вибрационных тянульно-мягчильных машинах (рис. 5.16). Кожа, проходя между двумя эластичными лентами, растягивается и изгибается выступами вибрирующих плит.

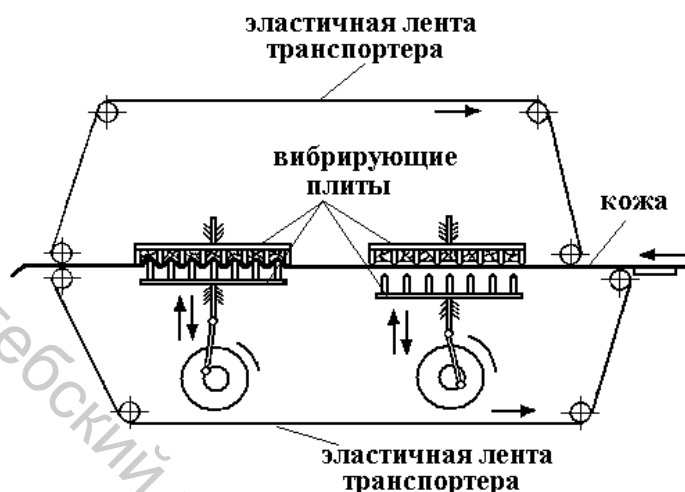


Рисунок 5.16 – Схема вибрационной тянульно-мягчильной машины

После тяжки кож происходит **вторая сушка**, которая предусматривает доведение влажности кожи до равновесного состояния (при н. у.). Сушка происходит на рамах в мягких условиях при температуре $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч. При этом не происходит переформирования структуры.

Разбивка – проводится для получения кож повышенной мягкости. Увлажненный до 25 % полуфабрикат подвергается разбивке в подвешенном вращающемся барабане с установленными в нем гладкими штифтами. Разбивка усиливается, если в барабан загружать резиновые или деревянные шары.

Прессование и глажение – заключительные операции отделки мягких кож. Выполняются для формирования лицевой поверхности кожи, придания ей красивого внешнего вида, завершения процесса пленкообразования из покрывной краски, повышения адгезии покрытия.

Прессование кожи проводится два – три раза с помощью гидропресса с гладкой, пылевидной или с другим рисунком верхней плитой, нагретой до температуры $65\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ при определенном давлении ($100\text{--}150\text{ МПа}$) без выдержки или с выдержкой в течение 3–8 с.

Глажение протекает в более мягких условиях на гладильно-мерийных машинах, в которых полуфабрикат сдавливается между двумя нагретыми валами, а затем с помощью съемного устройства снимается с поверхности гладильного вала.

Лощение – выполняется для придания лицевой поверхности блеска и упрочнения связи полимерного покрытия с лицевой стороной кожи. Осуществляется поступательным движением валика (из стекла, агата, яшмы или кварца) по лицевой стороне полуфабриката.

Прокатка – заключительная операция обработки кож для низа обуви. Осуществляется на проходных или непроходных катках после увлажнения и пролежки полуфабриката с содержанием влаги 16–18 %. Эта операция позволяет уплотнить кожу, выровнять ее поверхность, придать блеск, повысить жесткость, прочность и выход по площади и снизить способность к поглощению воды (влагоемкость).

5.2.7 Особенности производства некоторых видов кож

Эластичные кожи для верха обуви изготавливаются только с естественной гладкой лицевой поверхностью или с мелким рисунком, полученным промежуточным тиснением плитой.

Повышенная эластичность достигается за счет:

- дополнительного (обжорного) чисто известкового золена голья до или после двоения, в течение 24–36 часов в растворе, содержащем 10–12 г/л гидрата окиси кальция, при увеличении расхода жиров до 8 % вместо 5,5–6,5 %;

- проведения основной сушки полуфабриката в несколько стадий при мягких режимах;

- механической разбивки полуфабриката в барабане после сушки, если не было обжорного золена.

Кожи с повышенной эластичностью стремятся выпускать с анилиновой и полуанилиновой отделкой или с тонким эмульсионным покрытием без применения пигментированных грунтов.

Ряд принципиальных отличий имеют технологии выработки кож **из шкур свиней**. Это сырье имеет многочисленные повреждения лицевой поверхности, грубую и некрасивую мерью, содержит сквозные отверстия после удаления щетины. Характеризуется высоким содержанием жира (до 18 %), рыхлостью периферийных топографических участков, повышенной плотностью и жесткостью крупона. В связи с этими особенностями свиные шкуры до отмоки механически обезжиривают с помощью мездрения или строгания. При этом жир удаляется до вскрытия луковиц щетины, оставляя его тонкий слой на полах и воротках, чтобы не допустить избыточного разрыхления структуры на этих топографических участках.

Кроме механического обезжиривания проводят удаление жира с помощью ПАВ, керосина, уайт-спирита и специальных ферментных препаратов (липаз). Двоение крупонов осуществляют только в голье, чтобы повысить эффективность последующих операций мягчения и пикелевания. Особенно тщательно выполняют обеззоливание, чтобы удалить соли кальция из отверстий от щетины, которые могут увеличить жесткость готовой кожи. Чтобы увеличить мягкость готовой кожи и получить кожу с менее грубой мереей, продолжительность мягчения может достигать 4–6 часов.

Отделочные операции, в основном, предусматривают облагораживание лицевой поверхности с помощью шлифования (метод ОЛ) или двоения и шлифования (метод ДОЛ). При двоении происходит удаление дефектного лицевого слоя толщиной 0,2–0,25 мм с последующим вырав-

ниванием поверхности шлифованием мелкозернистым полотном. При покрывном крашении наносится эмульсионное или нитроэмульсионное покрытие с использованием выравнивающих грунтов на основе мягких морозостойких пленкообразователей (эмульсия МБМ-3, латекс ДММА-65-1 ГП). Очень небольшое количество кож из свиного сырья выпускают как эластичные, с анилиновым или полуанилиновым покрытием.

Юфть имеет толщину 1,8–3 мм, применяется для изготовления рабочей и армейской обуви, лыжных ботинок и других видов обуви. Она вырабатывается с использованием хромрастительносинтанного и хромового методов дубления. Необходимая водостойкость этих кож в случае комбинированного метода дубления достигается за счет применения значительного количества жирующих веществ в виде расплава. Сушится юфть в свободном состоянии или фиксируется на металлических пластинах. Отделку юфти производят с сохранением лицевой поверхности с нанесением казеинового покрытия и тиснят плитой с рисунком, называемым шагренью.

Высокое содержание жира в такой юфти и невысокая термостойкость не позволяют использовать ее при изготовлении обуви химическими методами крепления (клеевой и литевой). Кроме того, эксплуатация обуви с деталями из юфти показала, что уже через 2 недели носки значительная часть жирующих веществ удаляется пылью и грязью, и для обеспечения ее водостойкости требуется регулярная смазка обуви жиросодержащими препаратами. Поэтому разработана технология изготовления юфти хромовой термоустойчивой, которая успешно применяется при изготовлении различных видов обуви. Она продублена с таким же расходом хромового дубителя и имеет такое же содержание жирующих веществ, как и кожи для верха обуви. Повышенная водостойкость этих кож достигается:

- наполнением дисперсиями мягких морозостойких сополимеров МБМ-3 или БАЭ-10;
- обработкой со стороны бахтармы кремнийорганическими соединениями или образованием в структуре кожи хромовых или алюминиевых мыл жирных кислот.

При проведении красильно-жировальных процессов должна быть достигнута полная нейтрализация по всему поперечному срезу полуфабриката, а эмульсионное жирование и наполнение проводят в две стадии (фазы) с промежуточным додубливанием растительными экстрактами (ивовым, мимозы или квебрахо). Для осаждения в структуре дермы введенных наполнителей проводят обработку алюминиевыми квасцами. Гидрофобизирующие кремнийорганические соединения наносят на бахтарму распылением после тиснения.

При выработке *кож для низа обуви* применяют длительное золе-

ние при режимах, которые не разрушают волос, а только ослабляют его связи со шкурой и обеспечивают избыточное разрыхление структуры. Это обусловлено высокими требованиями к устойчивости таких кож к истиранию и действию воды. По этой же причине не проводится двойное и мягчение, до минимума сокращается применение ПАВ. Для дубления используются комбинированные методы: хромрастительносинтановый, хромалюморастительносинтановый, а также различные методы с применением дубящих соединений циркония, титана и синтетических дубителей. Все жидкостные процессы при изготовлении этих кож отличаются значительно большей продолжительностью по сравнению с другими видами кож из-за большей толщины и необходимости постепенного (стадийного) проведения процессов. Сушат эти кожи только в свободном состоянии на шестах или с помощью зажимов в несколько стадий с промежуточными разводками. Сушка заканчивается увлажнением паровоздушной смесью или погружением в ванну с водой с последующими пролежкой и прокаткой.

Одним из наиболее распространенных видов ворсовых кож является *велюр*, который вырабатывают из шкур крупного рогатого скота, свиных и спилка. Для этого отбирают полуфабрикат со значительными и глубокими повреждениями лицевой поверхности, которую шлифуют с получением велюра с лицевой поверхностью. При выработке велюра из мелкого кожевенного сырья чаще шлифуют бахтарму с получением велюра по бахтарме. При целенаправленной переработке свиного сырья на велюр предусматривается более интенсивное проведение отмочнозольных и преддубильных процессов для более интенсивного разрыхления структуры и повышения мягкости готового велюра.

Велюр изготавливают двумя способами: обратным и прямым ходом. Обратный ход предусматривает получение ворсовой поверхности до барабанного крашения. В этом случае красильно-жировальные процессы предусматривают только додубливание хромовым дубителем с расходом 1 % в течение 2–2,5 часов и обезвоживание 6–8 % сульфатом натрия или 7–9 % сульфата магния в течение 45–60 минут. Затем следуют пролежка в течение 6–8 часов, сушка на рамах в наклеенном состоянии, шлифование бахтармы и двукратно – лицевой поверхности для получения ворсовой поверхности с последующим обеспыливанием. Затем полуфабрикат в течение 12–16 часов размачивают в воде с добавлением 1–1,5 % аммиака и осуществляют традиционный цикл красильно-жировальных и сушильно-отделочных процессов и операций. Этот способ достаточно трудоемок, требует дополнительных затрат энергии и воды, но позволяет получить велюр высокого качества, с низким бархатистым ворсом и ровной насыщенной окраской.

Прямой ход предусматривает получение ворсовой поверхности

уже после проведения всего комплекса красильно-жировальных процессов, включая крашение и жирование. Его, прежде всего, используют при выработке велюра из спилка. В этом случае требуется сквозная нейтрализация полуфабриката и проникание красителей на всю его толщину, а смесь жирующих веществ для жирования должна содержать 70–80 % природных эмульгирующих жиров. Последующая сушка и увлажнение проводятся так же, как и при обратном ходе. Затем получают ворсовую поверхность на лицевой стороне или бахтарме путем двукратного шлифования и тщательного удаления кожевенной пыли. Одновременно устраняется маркость велюра. Затем его подсушивают в свободном или фиксированном состоянии.

Независимо от способа выработки ворсовую поверхность целесообразно гидрофобизировать распылением кремнийорганических соединений в качестве последней технологической операции. Это позволяет повысить водостойкость велюра, снизить маркость и способность к загрязнению, облегчив тем самым чистку изделий из велюра.

Перчаточные кожи вырабатывают с естественной лицевой поверхностью из шкур коз, овец. Технология выработки перчаточных кож отличается от соответствующей технологии производства кож для верха обуви более интенсивным воздействием во время зольения, смягчения и пикелевания с целью повышения мягкости и тягучести.

Достаточно широкий ассортимент кож вырабатывают из *спилка*, полученного при двоении голя или дубленого полуфабриката из шкур крупного рогатого скота повышенных развесов и свиных шкур. Наряду с велюром из него производят кожи с покрытием для верха обуви, подкладки, для кожгалантерейных изделий и стелек. При этом используют спилки только с чепрачной части шкуры, имеющий необходимую толщину и обеспечивающий достаточно высокие прочностные свойства. Все преддубильные, дубильные, красильно-жировальные и сушильно-увлажнительные процессы аналогичны технологиям производства этих кож из лицевого спилка. Только все эти процессы протекают быстрее благодаря отсутствию плотного лицевого слоя.

При покрывном крашении кож для верха обуви из спилка наносится эмульсионное покрытие, а подкладочных и галантерейных кож — нитроэмульсионное. Но этим способам отделки присущ ряд существенных недостатков: они образуют эффект «апельсиновой корки» при затяжке носочной и пяточной частей заготовки и обладают недостаточной устойчивостью к многократному изгибу. Этим недостаткам лишен переносной метод отделки спилка, при котором на него накладывают полиуретановую или каучуковую композицию, а та, в свою очередь, наложена на силиконовую матрицу. Поверхность матрицы представляет собой негативное изображение мерей кожи. После отвердения поли-

уретана или каучука спилок вместе с ним отделяют от матрицы, получая покрытия, воспроизводящие меру кожи. Эти покрытия не дают эффекта «апельсиновой корки», обладают высокой устойчивостью к многократному изгибу (более 100 тысяч изгибов) и к морозу (более 25 тыс. изгибов при температуре $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$), но снижают паропроницаемость кожи до $0,3\text{ мг/см}^2\text{г}$.

5.3 Пороки и сортность кож

Пороком называют всякое обнаруживаемое при органолептической оценке повреждение кожи, уменьшающее использование ее площади и ухудшающее внешний вид. Пороки могут распределяться как по всей площади кожи, так и на отдельных ее участках.

Пороки внешнего вида кож по происхождению делят на *сырьевые* и *производственные*.

Сырьевые пороки представляют собой повреждения кожной ткани. Они возникают при жизни животного, при съеме шкуры, а также могут появиться в результате неправильного консервирования и хранения сырья. В соответствии с этим сырьевые пороки подразделяют на три группы: прижизненные, пороки съемки, консервирования и хранения.

К сырьевым порокам кож относятся:

Безличина – отсутствие лицевого слоя на участках кожи или наличие матовых пятен при бактериальном поражении и механическом повреждении.

Болячка – незажившие или зарубцевавшиеся места на шкуре из-за болезни или ранения животного. На коже проявляется в виде отверстия с неправильными краями или рубца.

Воротистость – утолщенные грубые складки на воротке кожи. Этот порок характерен для кожи, выработанной из шкур быков, и является следствием разрастания эпидермиса и подкожной клетчатки. Менее резко выраженная воротистость встречается также на полукожнике и выростке. В отличие от молочных линий складки при воротистости не разглаживаются в процессе выделки кожи. Участки кожи с сильно выраженной воротистостью непригодны для выкройки деталей обуви.

Выхват – матовые участки на лицевой стороне над выхватом со стороны бахтармы.

Жилистость – ветвеобразные следы от кровеносных сосудов на бахтарме или лицевой поверхности кожи.

Кнутовина – темная полоса на лицевой поверхности кожи.

Ломина – трещины большого размера и различной глубины на

лицевой поверхности кожи, образующиеся в результате надлома сухих или мороженных шкур при небрежном обращении с ними.

Молеедина – поражение личинками моли. На коже проявляется в виде извилистых каналов, дыр с неровными краями.

Молочные линии – неглубокие складки и линии различной степени интенсивности на лицевой поверхности опойка.

Оспины – беловатые, темно-коричневые пятна или отверстия на шкурах овец и коз в результате поражения оспой. Различают заросшие и незаросшие оспины.

Подрезь – несквозной порез шкуры с бахтармянной стороны.

Прорезь – сквозной порез шкуры (кожи) при небрежном снятии или неправильной обработке.

Прелина – глубокое бактериальное поражение в виде дыр или безличин (отсутствие лицевого слоя кожи) шкуры в результате плохого или несвоевременного консервирования и хранения.

Свищ – углубления и отверстия преимущественно на чепраке шкур крупного рогатого скота, оленей и коз в результате повреждения личинками овода. Различают заросшие и не заросшие свищи. Первые представляют собой сквозные отверстия диаметром 1–5 мм, вторые – частично или полностью зарубцевавшиеся отверстия.

Солевые пятна – бесформенные коричневого цвета жесткие на ощупь пятна на шкурах крупного рогатого скота мокросоленого консервирования, образующиеся при хранении. На коже проявляются в виде шероховатых бурых мелких безличин.

Тошесть – рыхлость и тонкость шкуры в результате истощения животного. На коже проявляется в виде дряблости. При значительной выраженности порока резко снижается износостойкость кожи.

Заполистость – неравномерная толщина шкур коров.

Моржевина – неровная поверхность дермы шкур свиней.

При обработке, транспортировании и хранении шкур появляются пороки – сваривание, ороговение, быглость, прелины, молеедины и др.

Коллаген шкуры сваривается при действии повышенных температур. Такие шкуры дальнейшей обработке не подлежат. *Ороговение* является первичной стадией сваривания. Ороговевшие шкуры можно перерабатывать, но они трудно подвергаются отмоке. *Быглость* возникает при повышенном удалении влаги из шкур при их замораживании и характеризуется белыми пятнами на мездряной стороне. Быглые кожи имеют пониженную прочность и повышенную тягучесть.

Производственные (технологические) пороки возникают при выделке кожи из-за неправильного ведения подготовительных процессов, дубления, крашения и отделки. К ним относятся пороки:

Бронзистость – металлический блеск на окрашенной поверхно-

сти кожи.

Волнистость лакового покрытия – волнообразные неровности на лаковой пленке из-за некачественного обезжиривания поверхности кожи.

Жесткость – сухость при ощупывании кожи по площади.

Замины – складки на участках кожи, образующиеся в процессе прессования и лощения.

Лестницы – параллельно расположенные углубления на бахтарме кож, появляющиеся в результате плохой настройки строгальной машины или неправильного выполнения операций.

Ломкость – трещины на лицевой поверхности кожи, появляющиеся при ее сгибании. Ломкость может быть местная и общая.

Намины – устойчивые складки или морщины на коже, придающие ей мятый вид.

Наплывы – неровности на лицевой поверхности лаковой кожи.

Непродуб – светлые неокрашенные полосы в среднем слое толстых и плотных участков кожи. Непродуб вызывается недостаточным количеством таннидов при дублении, закупоркой путей диффузии таннидов в поверхностных слоях дермы. Встречаются в жестких кожах.

Неровная окраска – различная окраска на участках кожи.

Неровный ворс – неравномерная высота ворса на площади кожи из-за неправильного шлифования.

Осыпание покрывной пленки – растрескивание и отставание покрывной пленки, обнаруживаемые при трехкратном прокатывании рукой кожи, сложенной вдвое лицевой поверхностью внутрь. Порок, возникающий из-за неправильной подготовки лицевой поверхности перед крашением, нарушений рецептуры краски, технологии покрывного крашения, недостаточной морозостойкости покрывной пленки.

Отдушистость – отставание лицевого слоя кожи, обнаруживаемое в виде морщин, образующихся при сгибании кожи лицевой стороной внутрь под углом 90° и не исчезающих после ее распрямления. Дефект представляет собой отставание сосочкового слоя кожи от сетчатого и в отдельных случаях расслаивание сосочкового слоя на разной глубине. Причинами этого дефекта могут быть чрезмерное разрыхление кожной ткани при длительном зольении старыми растворами, при чрезмерном мягчении, а также при использовании тощего сырья, интенсивной тяжке слабо или неравномерно отволоженной кожи. Отдушистость снижает износостойкость и ухудшает внешний вид кожи и не допускается на ответственных деталях верха обуви.

Перетил – неравномерный перепад толщины кожи со стороны бахтармы, возникающий при неправильном распиливании голья.

Подсед – короткие волоски на лицевой поверхности кожи, не удаленные при обезволашивании и чистке лицевой поверхности шкуры.

Рыхлость – пониженная плотность, отдушистость и дряблость.

Садка – мелкие трещины на коже с естественной лицевой поверхностью при сгибании ее лицевой стороной наружу. Причинами садки могут быть сильное связывание хромового дубителя и таннидов в лицевом слое, значительное отложение в этом слое нерастворимых соединений хрома и несвязанных таннидов, неправильное жирование и ряд других факторов, ослабляющих эластичность сосочкового слоя кожи.

Стяжка – волнистые складки на лицевой поверхности кожи или морщины в виде сетки, маскирующие мерею.

Сыпь – порок в виде мелких бугорков на лаковой пленке кожи. Наплывы, волнистость и сыпь характерны для лаковых кож.

Серьезным пороком кожи, возникающим в процессе ее производства, являются *пятна*. При неправильном проведении механических операций на полуфабрикате возникают *сдиры*, *порезы* и *трещины*. На поврежденных местах быстрее в больших количествах поглощаются дубители, красители, жиры, в результате чего появляются матовые пятна. При золении в результате реакции сульфида натрия с остатками крови появляются синие пятна. При длительной пролежке голья после золени возникают известковые пятна. Из-за избытка жира в коже прессование ее при высокой температуре и давлении приводит к образованию матовых жирных пятен. Маскировка пятен путем дополнительного нанесения покрывных красок утолщает покрывную пленку, повышает ее жесткость, осыпаемость и расход материалов.

При сортировке кож исходят из характера пороков, их числа и площади, степени выраженности и расположения на коже, а также учитывают влияние пороков на качество деталей и их выход при раскрое.

Сорт устанавливают в зависимости от *полезной площади* кожи (ГОСТ 26343–84), под которой понимают площадь, свободную от пороков или с наличием пороков, которые для данного вида кож не учитывают (устанавливаются ГОСТ на каждый вид кожи).

Пороки, встречающиеся в кожах различного назначения, делят на четыре класса:

I – местные, совершенно недопустимые в деталях обуви и измеряемые в мерах длины или площади: подрезы, болячки, замины, пятна, незаросшие свищи и др.;

II – местные, допустимые на менее ответственных участках деталей или в менее ответственных деталях обуви, измеряемые в мерах длины или площади: подрезы глубиной до 25 % от толщины кожи, моржовистость, жировые пятна и др.;

III – общего характера, недопустимые в деталях обуви или частично допустимые в менее ответственных местах и не поддающиеся измерению: воротистость, заполистость, слепая и неровная нарезка ис-

кусственной мереи и т. д.;

IV – общего характера, абсолютно недопустимые в деталях и характеризующие низкое качество всей кожи: жесткость, общий недодуб, общая садка, отдушистость чепрака на площади, превышающей 50 % и др. Кожи с такими пороками не подлежат сдаче-приемке.

Сортировка кож хромового дубления для верха обуви основана на определении соотношения числа пороков и занимаемой ими площади в процентах от площади кожи.

Полезную площадь кожи в процентах вычисляют по формуле

$$Q_{пол} = 100 - \left[\left(\frac{\sum Q_{пл} + 0,03 \sum L}{S} \cdot 100 + \sum Q_{н} \right) \right], \quad (5.2)$$

где $Q_{пл}$ – общая площадь пороков, измеряемых по площади, $дм^2$; 0,03 – коэффициент эквивалентности линейных пороков и пороков, измеряемых по площади; $\sum L$ – общая длина линейных пороков, см; S – площадь кожи, $дм^2$; $\sum Q_{н}$ – общая оценка неизмеряемых пороков, %.

К порокам, измеряемым по площади, относят те, которые поражают участки большой площади, а также пороки, отстоящие друг от друга на расстоянии не более 7 см. Для определения площади пороков их вписывают в наименьший прямоугольник и измеряют его площадь в квадратных сантиметрах, если длина меньшей стороны прямоугольника более 2 см. Если длина меньшей стороны прямоугольника равна или менее 2 см, порок считают линейным и его измеряют в сантиметрах.

При наличии на одном участке двух или более пороков учитывают только порок большей площади.

В зависимости от полезной площади, выраженной в процентах, кожи хромового дубления для верха и низа обуви, а также юфть относят к I–IV сортам (таблица 5.1); кожи для верха обуви из бахтармянного спилка – к I–III сортам.

Таблица 5.1 – Полезная площадь, %, кож

Сорт	Юфть	Хромового дубления	Лаковая	Из бахтармянного спилка	Для подкладки
I	От 100 до 97 вкл.	От 100 до 95 вкл.	От 100 до 98 вкл.	От 100 до 95 вкл.	
II	От 96,9 до 85 вкл.	От 94,9 до 80 вкл.	От 97,9 до 92 вкл.	От 94,9 до 80 вкл.	
III	От 84,9 до 70 вкл.	От 79,9 до 65 вкл.	От 91,9 до 85 вкл.	От 79,9 до 50 вкл.	От 79,9 до 60 вкл.
IV	От 69,9 до 40 вкл.	От 64,9 до 40 вкл.	От 84,9 до 70 вкл.	-	От 59,9 до 30 вкл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдулин, И. Ш. Химия и технология кожи и меха (отделка) : учебное пособие. Часть 2 / И. Ш. Абдулин [и др.]. – Москва : ИИЦ МГУДТ, 2009. – 79 с.
2. Дубиновский, М. З. Технология кожи : учеб. для техникумов / М. З. Дубиновский, Н. В. Чистякова. – Москва : Легпромбытиздат, 1991. – 320 с.
3. Жихарев, А. П. Практикум по материаловедению в производстве изделий легкой промышленности : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / А. П. Жихарев, Б. Я. Краснов, Д. Г. Петропавловский ; под ред. А. П. Жихарева. – Москва : Издательский центр «Академия», 2004. – 464 с.
4. Жихарев, А. П. Производство и строение материалов: конспект лекций / А. П. Жихарев. – Москва : МГАЛП, 1999. – 113 с.
5. Жихарев, А. П. Свойства материалов: конспект лекций / А. П. Жихарев. – Москва : ИИЦ МГУДТ, 2003. – 164 с.
6. Зурабян, К. М. Материаловедение в производстве изделий легкой промышленности: учебник для вузов / К. М. Зурабян, Б. Я. Краснов, Я. И. Пустыльник. – Москва : Легпромбытиздат, 2003. – 384 с.
7. Карабанов, П. С. Полимерные материалы для деталей низа обуви./ П. С. Карабанов, А. П. Жихарев, В. С. Белгородский. – Москва : КолосС, 2008. – 167 с.
8. Материаловедение в производстве изделий легкой промышленности : учебник для студентов высш. учебн. заведений / А. П. Жихарев [и др.] ; под ред. И. С. Тарасовой. – Москва : Академия, 2004. – 448 с.
9. Материаловедение изделий из кожи : учебник для вузов / Ю. П. Зыбин [и др.]; под общ. ред. Ю. П. Зыбина. – Москва : Легкая индустрия, 1968. – 348 с.
10. . Смелков, В. К. Материаловедение : учебное пособие / В. К. Смелков ; УО «ВГТУ», Витебск, 2005. – 220 с.
11. Смелков, В. К. Материаловедение, лабораторный практикум / В. К. Смелков, Р. Н. Томашева; УО «ВГТУ». – Витебск, 2012. – 110 с.
12. Справочник по материалам, применяемым в производстве обуви и кожгалантереи / К. М. Зурабян [и др.]. – Москва : Изд-во «Shoe – Icons», 2004. – 210 с.
13. Страхов, И. П. Отделка кож / И. П. Страхов [и др.]. – Москва : Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 360 с.
14. Страхов, И. П. Химия и технология кожи и меха / И. П. Страхов, Ю. Н. Аронина, Л. П. Гайдаров. – Москва : Изд-во «Легкая индустрия», 1970. – 632 с.

Учебное издание

Томашева Рита Николаевна

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

**Разделы: «Свойства материалов»,
«Кожевенные материалы»**

Курс лекций

Редактор *Н. В. Медведева*

Корректор *Т. А. Осипова*

Компьютерная верстка *Р. Н. Томашева*

Подписано к печати 05.03.18. Формат 60x90 1/16. Усл. печ. листов 10.3.
Уч.-изд. листов 9.5. Тираж 65 экз. Заказ № 80.

Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет»
210035, г. Витебск, Московский пр., 72.

Отпечатано на ризографе учреждения образования

«Витебский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/172 от 12 февраля 2014 г.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1497 от 30 мая 2017 г.