

**ОСОБЛИВОСТІ ВОЛОГОПЕРЕНОСУ В БАГАТОШАРОВІЙ
КОНСТРУКЦІЇ ЗАГОТОВКИ ВЕРХУ ВЗУТТЯ ПРИ ЗВОЛОЖЕННІ ЇЇ
В ЕМУЛЬСІЙНОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

У статті розглядається кінетика процесу зволоження еластичних хромових шкір з використанням емульсій розчинників, досліджується механізм процесу зволоження та особливості переносу вологи в багатошаровій конструкції заготовки.

Ключові слова: вологоперенос, зволоження емульсією, капілярний потенціал, заготовка взуття, гігротермічний процес, деформаційні властивості

G.P. YAKIMOVA, G.E. LOBANOVA
Khmelnitsky National University

**FEATURES MOISTURE TRANSFER IN A MULTILAYERED CONSTRUCTIONS BILLETS
SHOE UPPERS WHEN IT IS MOISTENED IN EMULSION ENVIRONMENT**

Abstract – The article consider the kinetics of process of moisture elastic chromic leathers using emulsion solvents, research the mechanism of the process of moistening and features moisture transporting in multi-layered construction of the billets.

Usage of emulsion solvents when it is moistened of materials billet leads to improving of the wettability surface of the fibers of material, contributes to expediting the process of moistening and is associated with changing of superficial tension of liquid.

Peculiarity of moistening of multi-layered structure billets shoe is that the process of transferring moisture and reallocation flows of moisture most significantly affecting continuous polymeric pellicle.

Moisturing with usage of emulsion solvents contributes to improving of changing of physical and mathematical properties of materials doesn't degrade their appearance.

Keywords: moisture transfer, moisturizing emulsion, capillary potential, billets shoes, hydrothermal process, deformation properties.

Вступ

Найбільш важливими властивостями взуттєвих матеріалів, які визначають якість виконання основних технологічних операцій виготовлення взуття, від яких залежить його зручність та збереження форми в процесі експлуатації є деформаційні властивості.

Вивчення деформаційних властивостей матеріалів повинне бути безпосередньо пов'язане з особливостями проведення формування взуттєвих заготовок та режимів волого-теплової обробки, які при цьому застосовуються. Сучасна технологія виготовлення взуття включає ряд операцій, виконання яких пов'язане з впливом тепла і вологи на матеріали взуттєвих деталей та взуття в цілому. В результаті гігротермічних впливів відбувається ціленаправлена зміна технологічних властивостей матеріалу, досягаються необхідні споживчі властивості виробів.

Постановка проблеми

Актуальність розробки нових способів зволоження полягає в тому, що значно розширився асортимент шкір для верху взуття та вдосконалилися технології їх виготовлення, які змінюють ступінь гідрофільності структурних елементів шкіри. Сьогодні для верху взуття дуже широко використовують шкіри, які виготовляють за сучасними технологіями, що передбачають у першу чергу покращення експлуатаційних властивостей, підвищення водостійкості взуття в процесі експлуатації, підвищення його зносостійкості та інше. Для цього проводять наповнення дерми різними полімерами, ефект наповнення підсилюється шляхом радіаційної полімеризації структурних наповнювачів, застосовують методи додублювання різними органічними речовинами. В результаті цього досягається блокування вільних аміногруп колагену, що приводить до зменшення ступеня набухання колагенових волокон і, відповідно, до зменшення (майже в 10 разів) намокання шкіри.

Традиційні технології гігротермічних впливів при виготовленні взуття не враховують цих змін. Це призводить до того, що при одних і тих же режимах зволоження збільшення вмісту вологи в заготовках верху взуття різне. Тому дослідження нових способів зволоження різних матеріалів та їх систем як складного гігротермічного і технологічного процесу, який потребує наукового підходу до проблеми дослідження явищ тепломасопереносу, вибору раціональних параметрів процесу є актуальним у сучасних умовах.

Результати досліджень

На зміну властивостей взуттєвих матеріалів значно впливає спосіб їх зволоження. Найбільш поширеним способом зволоження, що забезпечує високу якість взуття є сорбційний, який сприяє рівномірному обводненню капілярної структури шкіри. Це дозволяє повністю зволожити заготовку, що покращує умови формування всіх її деталей, підвищує формостійкість взуття.

Інтенсифікація виробництва передбачає впровадження новітніх технологій гігротермічних впливів на матеріал заготовки. Порівняно із сорбційним значно прискорити введення вологи в матеріал дозволяє термодифузійний метод. В основу цього методу покладено використання термодифузійних явищ, що виникають у матеріалі при наявності штучно створеного градієнта температури. В залежності від конструкції установки, параметрів режиму зволоження, товщини і щільності матеріалу тривалість процесу може становити 25 сек., але основним недоліком даного способу зволоження є неможливість зволоження повністю всієї заготовки, яка має складну форму, погіршення властивостей матеріалу в результаті дії високої температури.

Одним із напрямків оптимізації та інтенсифікації процесу зволоження капілярно-пористих тіл є

спосіб вологої обробки заготовок верху взуття [1]. Цей спосіб передбачає зволоження заготовок верху взуття, розміщених на опорній поверхні, перед обтягувально-затягувальними операціями з використанням в якості зволожуючого агента піни, одержаної із розчину ПАР. У пінах утворюється дисперсійне середовище і виникають полярні групи піноутворювача. При підвищеній температурі стійкість гідратних шарів знижується, що викликає зменшення стійкості піни. Крім того, наявність ПАР сприяє розчиненню мінеральних речовин, що погіршує властивості шкіри.

До цих же способів можна віднести і спосіб зволоження з використанням емульсій розчинників, які сприяють змочуваності молекул колагену. Зволоження матеріалів у емульсійному середовищі покращує їх деформаційні властивості без погіршення зовнішнього вигляду і вимивання мінеральних речовин.

Нові способи зволоження матеріалів заготовки необхідно досліджувати як складний гігротермічний і технологічний процес.

Гігротермічний вплив на взуттєву заготовку викликає одночасне протікання фізичних явищ, які отримали назву явищ переносу, а саме: випаровування вологи з поверхні заготовки у довколишнє середовище або поглинання вологи поверхнею із довколишнього середовища (вологообмін заготовки з довколишнім середовищем); переміщення вологи у середині кожного шару заготовки та між її шарами (вологоперенос); теплообмін між поверхнею заготовки та довколишнім середовищем і переміщення тепла в середині кожного шару та між шарами (теплоперенос).

У загальному випадку перенос вологи визначається рівнянням:

$$j = j_m + j_\tau + j_p = -\lambda_m \nabla \Theta - \frac{\lambda_m}{c_m} \delta \nabla T - K_p \nabla P, \quad (1)$$

де j ; j_m ; j_τ ; j_p – щільність потоку вологи (кількість вологи, яка переноситься через одиницю площі матеріалу за одиницю часу відповідно загальна та під дією градієнтів $\nabla \Theta$, ∇T і ∇P , кг/(м²с);

λ_m – коефіцієнт вологопровідності;

$\nabla \Theta$ – градієнт потенціалу воогопереносу;

c_m – питома ізотермічна вологоємність;

δ – відносний коефіцієнт термовологопереносу;

∇T – градієнт температури;

∇P – градієнт загального тиску.

Для багатошарової системи з різною питомою вологоємністю матеріалів можливий перенос вологи від шару, який має менший питомий вологовміст до шару з більшим вологовмістом.

Складова переносу вологи у вигляді пару виділяється окремо так як потенціал переносу пароподібної вологи при рухові її у макрокапілярах і мікрокапілярах різний, крім того, з чисто дифузійним переносом вологи має місце дифузія ковзання. При цьому перенос пароподібної вологи направлений проти потоку тепла.

Слід відмітити, що коефіцієнт вологопровідності λ_m і коефіцієнт термовологопереносу δ залежать від форми зв'язку вологи із матеріалами, структури матеріалу, температури і тиску.

Переміщення вологи в капілярах при дотиканні матеріалу до капілярно-рідкої фази (або при конденсації водяного пару на стінках капіляру з утворенням меніска) відбувається під дією капілярних сил, мірою яких є капілярний потенціал, який визначається з такої залежності:

$$\varphi_k = h \cdot g = \frac{2\sigma}{\gamma_p} \cdot \frac{1}{\rho}, \quad (2)$$

де h – висота капілярного підняття;

g – прискорення вільного падіння;

σ – коефіцієнт поверхневого натягу вологи;

γ_p – щільність рідини;

ρ – радіус меніска ($\rho = r / \cos \Theta_3$, $\cos \Theta_3$ – це косинус кута змочування).

Для натуральних шкір умовні кути капілярів зменшуються від бахтармяної поверхні до лицьової. Для конічних капілярів з радіусами менісків ρ_1 і ρ_2 капілярний потенціал дорівнює:

$$\varphi_k = \frac{2\sigma}{\gamma_p} \cdot \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right), \quad (3)$$

У таких капілярах рідина рухається в сторону кінця з меншою кривизною, поки меніск не займе крайнє положення. При зменшенні вологовмісту лицьового шару проходить усадка поверхні, зменшення радіусів менісків і підвищення капілярного потенціалу порівняно із попереднім значенням.

Переміщення водяних молекул в адсорбційному шарі дуже незначне порівняно з переміщенням вологи в макро- і мікрокапілярах і вологи, яка конденсована в капілярах (за даними А.В. Ликова, приблизно у 2500 разів менше зумовленого капілярним потенціалом) [2].

У послідовній системі, яка складається із шарів, що різняться паро- та вологопроникністю виникає нестационарне поле вологовмісту, що утруднює вивчення явищ вологопереносу аналітичним методом. Тому при дослідженнях особливостей масопереносу в матеріалах заготовки у більшості випадків необхідно надати перевагу експериментальному методу з використанням моделей, які імітують об'єкт гігротермічних впливів.

Розробка нових способів зволоження, зокрема зволоження з використанням емульсій розчинників, передбачає у першу чергу вивчення явищ вологопереносу на основі кінетики протікання процесу зволоження. Вона також пов'язана із дослідженням механізму протікання процесу і чинників, що на нього

впливають.

Для проведення дослідження даного способу зволоження вибрана еластична хромові шкіра із шкур великої рогатої худоби. Це найбільш поширена група матеріалів, що застосовуються для виготовлення взуття, властивості яких при формуванні ще недостатньо вивчені.

Використовуються три групи зразків. Зволоження зразків першої групи проводиться із застосуванням зворотної емульсії моноетаноламіду з уайт-спіритом; другої групи – із застосуванням прямої емульсії; третя, контрольна група зразків зволожується водою.

Зміна вологості матеріалів в залежності від часу зволоження показана на рисунку 1.

Вміст води у матеріалі тобто його вологість є важливою характеристикою, яка дозволяє аналізувати масообмінну сторону процесу. При цьому аналізуючи графіки (рис. 1), можна зробити висновок, що при зволоженні еластичної хромової шкіри застосування емульсій прискорює процес зволоження, причому найбільш ефективним є зволоження зворотною емульсією (графік 1).

Характер кривих однаковий для всіх трьох випадків. Вологість матеріалу інтенсивно збільшується протягом 1-5 хв., та зі збільшенням часу зволоження зростає дуже мало. При зволоженні еластичних шкір водою збільшення вологості відбувається із збільшенням часу майже так же інтенсивно як і на початку процесу (графік 3), при цьому вола поглинається матеріалом зверху максимального гіроскопічного вологовмісту.

Для пояснення наведених залежностей розглядається механізм зволоження матеріалів, на який значно впливає форма зв'язку води з матеріалом.

Однією з умов інтенсифікації процесу зволоження є змочування поверхні волокон колагену. Для виявлення змочувальної здатності є не колоїдна структура розчину, а можливо повне покриття поверхні адсорбційним шаром.

Причиною виникнення фізико-механічного зв'язку води з матеріалом є особливість поверхневих шарів на межах розподілу різних фаз, тому характер зв'язку води залежить від структурних властивостей твердої речовини. Фізико-механічні властивості поверхні розподілу двох фаз відрізняються від фізико-механічних властивостей внутрішніх шарів середовища. Завдяки тому, що поверхневий молекулярний шар не урівноважується з боку іншої фази рівним молекулярним притяганням, він має збиткову потенційну енергію – молекулярний тиск.

Співвідношення величини поверхневого натягу на межах розподілу рідкої фази 1, газоподібної 2 і твердої фази 3 визначає ступінь змочування рідиною твердого тіла. Це співвідношення визначається виразом:

$$\sigma_{3,2} = \sigma_{1,2} \cdot \cos \Theta + \sigma_{3,1}, \quad (4)$$

де $\sigma_{3,2}$ – поверхневий натяг на межі тверде тіло-газ;
 $\sigma_{1,2}$ – поверхневий натяг на межі рідина-газ;
 $\sigma_{3,1}$ – поверхневий натяг на межі тверде тіло-рідина.

При $\cos \Theta < 1$ змочуваність є позитивною, в цьому випадку крапля рідини, розміщена на поверхні тіла, утворює з нею кут $\Theta \leq 90^\circ$. При $\cos \Theta < 0$, $\Theta > 90^\circ$, тобто змочування має від'ємне значення (поверхнева гідрофобність).

При $\Theta = 1$ змочуваність досягає максимального значення і рідина, якщо вона знаходиться на плоскій поверхні, розтікається і зміна енергії змочування в цьому випадку визначається.

У капілярах під впливом капілярного тиску рідина буде підніматися або опускатися на висоту:

$$h = \frac{2\sigma_{1,2}}{\rho \cdot q \cdot (\gamma_p - \gamma_n)}, \quad (5)$$

де ρ – радіус кривизни меніска;
 q – прискорення сили тяжіння;
 γ_p , γ_n – густини рідини і пари.

Якщо знехтувати густиною пари формула набуде вигляду:

$$h = \frac{2\sigma_{1,2}}{r \cdot q \cdot \gamma_p}, \quad (6)$$

де r – радіус капіляра.

Згідно отриманої формули видно, що висота підняття рідини в трубці зі стінками, які змочуються, пропорційна мірі змочуваності їх і обернено пропорційна радіусу капіляра.

Якщо віднести потенційну енергію капілярних сил до одиниці маси рідини, то отримаємо капілярний потенціал (або потенціал меніска), який можна визначити:

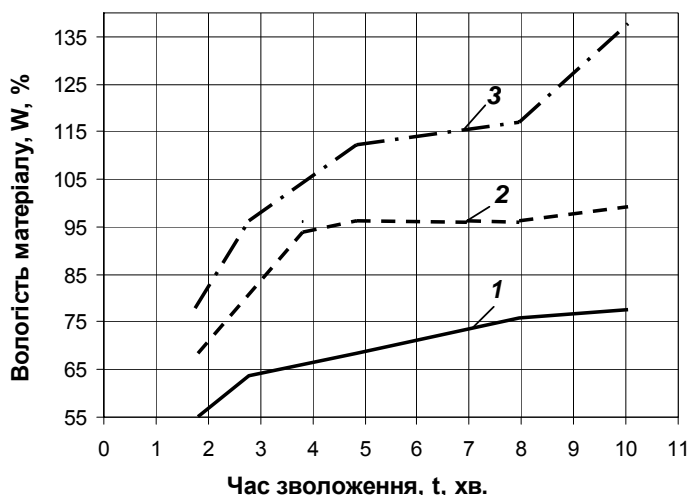


Рис.1 – Графіки зволоження еластичної хромової шкіри:
 1 – зволоження зворотною емульсією;
 2 – зволоження прямою емульсією;
 3 – зволоження водою.

$$\varphi_k = \frac{2\sigma_{1,2} \cdot \cos\Theta}{r\gamma_p} \quad (7)$$

Як видно із формул капілярний тиск прямо пропорційно залежить від поверхневого натягу. Для хорошого змочування поверхні капілярів необхідно, щоб поверхневий натяг матеріалу був більше поверхневого натягу рідини.

Поверхневий натяг води становить 70 мДж / м², а розчинників, на основі яких виготовлені емульсії (моноетаноламід та уайт-спірит) – 22 мДж / м² [3]. При одному і тому ж поверхневому натягові стінок капілярів поверхневий натяг рідини, що їх змочує при зволоженні емульсіями буде значно меншим, ніж поверхневий натяг води, тобто змочуваність поверхні капілярів буде кращою. Відповідно більша кількість вологи буде поглинатися матеріалом, що і має місце при зволоженні еластичної хромової шкіри у перший період. Із збільшенням часу зволоження її емульсіями вологість значно менша, ніж при зволоженні водою, і на відміну від зволоження водою з часом вона майже не змінюється (рис.1). Це можна пояснити тим, що із збільшенням часу зволоження емульсіями на стінках капілярів утворюється плівка. Проходження вологи через суцільні плівки має особливий механізм і визначається переважно дифузійними явищами.

На процес переносу вологи і перерозподіл потоків вологи в багатошаровій конструкції найбільш суттєво впливають суцільні полімерні плівки, які утворюються при нанесенні лакових покриттів на лицьову поверхню шкіри, клейових шарів при вклеюванні проміжних деталей заготовки. Проходження вологи через суцільні плівки має особливий механізм і визначається дифузійними явищами. В залежності від структурних особливостей полімеру може мати місце два види дифузії: активізована і не активізована. Остання має місце, коли у матеріалах є капіляри, поперечний переріз яких більший ніж діаметр дифундируючої молекули (2,7·10⁻¹⁰ м). Активізована дифузія має місце у суцільних плівках і покриттях.

Дифузію парів води у високомолекулярних суцільних плівках можна пояснити наявністю між- і в середині молекулярних «дірок», які поперемінно утворюються і зникають в результаті теплового руху його молекул. Молекула водяної пари, яка попадає в дірку відриває у ній до моменту утворення поблизу іншої дірки, в яку переміщується. Вірогідність утворення «дірок» порівняно невелика, що визначає низьку проникність полімерів для парів води.

Шкіру умовно можна розглядати як систему, що складається з окремих шарів волокнистої структури, яка різниться між собою діаметром пор і капілярів. Нанесення на лицьову поверхню полімерного покриття значно зменшує проникність матеріалу для водяних парів. На паропроникність також значно впливає наявність клейових шарів, матеріалу задника, підноски та інших проміжних матеріалів.

При розробці оптимальних параметрів процесу для конкретного випадку дослідження масопереносу в матеріалах заготовки доцільніше здійснювати з використанням моделей, які імітують об'єкт гіротермічних впливів.

Висновки

Розробка інтенсифікованих технологій гіротермічних впливів повинна бути пов'язана з врахуванням деформаційних властивостей матеріалів. Дослідження кінетики процесу зволоження еластичних хромових шкір із застосуванням емульсій розчинників показало, що для процесу зволоження характерні два періоди: для першого періоду (до 5 хвилин) має місце інтенсивне поглинання вологи; для другого періоду характерне значне зменшення швидкості поглинання, що сприятиме зменшенню кількості баластної вологи.

Таким чином, застосування емульсій розчинників при зволоженні матеріалів заготовки призводить до покращення змочуваності поверхні волокон матеріалу, що сприяє прискоренню процесу зволоження і пов'язане зі зміною поверхневого натягу рідини.

Особливістю зволоження багатошарової структури взуттєвої заготовки є те, що на процес переносу вологи і перерозподіл потоків вологи найбільш суттєво впливають суцільні полімерні плівки.

Зволоження із використанням емульсій розчинників сприяє покращенню зміни фізико-механічних властивостей матеріалів і не погіршує їх зовнішнього вигляду.

Література

1. Романюк О. В. Дослідження матеріалів із натуральної шкіри, пластифікованих різними способами : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.18.18 "Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра" / О. В. Романюк. – Київ. – 24 с.
2. Адигезалов, Л. И. Увлажнение, сушка и влажно-тепловая обработка в обувном производстве / Л. И. Адигезалов, М. : Лёгкая и пищевая промышленность, 1983. - 136 с.
3. Шварц А. С. Химическая технология изделий из кожи / А.С. Шварц, Ю.М. Гвоздев. – М. : Легпромбытгиздат, 1986. – 238 с.

References

1. Romanyuk O. V. Doslidzhennya materialiv iz naturalnoyi shkiry, plastyfikovanykh riznymy sposobamy : avtoref. dys. na zdobuttya nauk. stupenya kand. tekhn. nauk : spets. 05.18.18 "Tekhnolohiya vzuttya, shkiryanykh vyrobiv i khutra" / O. V. Romanyuk. – Kyiv. – 24 s.
2. Adigezalov, L. I. Uvlazhnenie, sushka i vlazhno-teplovaya obrabotka v obuvnom proizvodstve / L. I. Adigezalov, M. : L'oxkaya i pishhevaya promy'shliennost', 1983. - 136 s.
3. Shvarts A. S. Ximicheskaya texnologiya izdeliy iz kozhy' / A. C. Shvarts, Y. M. Gvozdev. – M. : Legpromby'tizdat, 1986. – 238 s.