

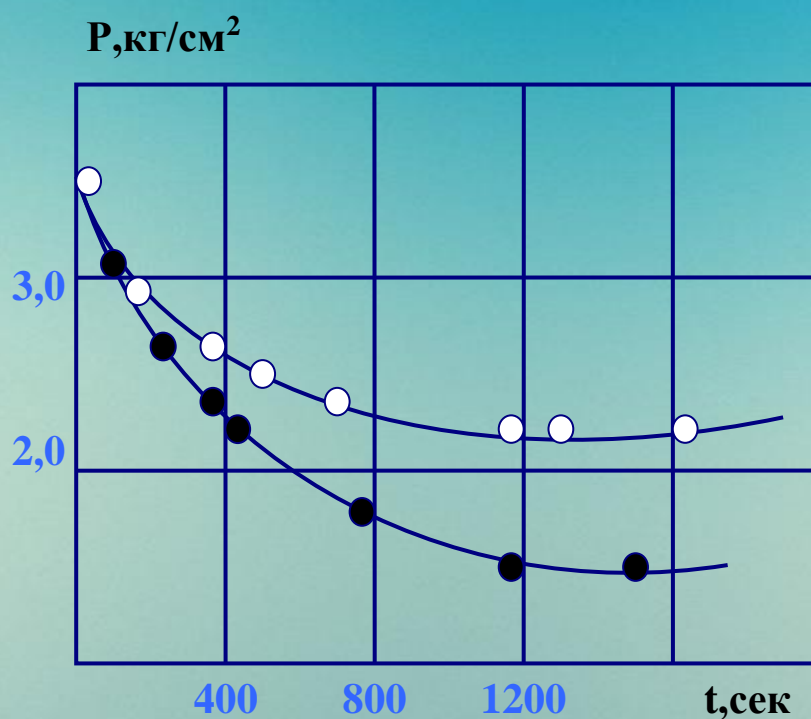
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський державний університет харчування та торгівлі

В. О. Захаренко, С. В. Сорокіна, В.О. Акмен

## ВИВЧЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ НАТУРАЛЬНОЇ ШКІРИ І ЇЇ ВПЛИВ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

### Монографія



Харків  
ХДУХТ  
2019

УДК 675.015.6-047.25

ББК 65.422.5-823.2

3-38

*Рецензенти:*

*д-р техн. наук, професор, зав. кафедрою товарознавства, управління якістю та екологічної безпеки Харківського державного університету харчування та торгівлі М. С. Одарченко*

*д-р техн. наук, професор, зав. кафедрою неорганічної хімії Харківського національного ун-ту ім. В.Н. Каразіна І. М. В'юник*

Рекомендовано до видання вченою радою ХДУХТ  
протокол № 8 від 24.12.2018р.

3 38

### **В. О. Захаренко**

Вивчення мікроструктури натуральної шкіри і її вплив на фізичні властивості: монографія / В. О. Захаренко, С. В. Сорокіна, В. О. Акмен. – Електрон. даные. – Х. : ХГУПТ, 2019. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. – Название с тит. экрана.

У монографії проаналізовано сучасні методи дослідження пористої структури шкіри, методи поліпшення якості шкір шляхом модернізації обладнання і розробки нових методів контролю технологічних процесів; на основі аналізу визначено, що питання пористої структури натуральної шкіри залишаються недостатньо вивченими через недостатність достовірних методів контролю якості штучних шкір. Розглянуто ступені гідрофільності шкіри, її гігроскопічність і паропроникність, зміни структури під час виробництва. Запропоновано методики вивчення пористої структури і функції розподілу пор за радіусами та розмірами, а також дослідження зміни зазначеної функції в процесі вироблення шкіри (дублення, наповнення, прокатка).

Рекомендовано для науковців та практичних фахівців галузі, а також аспірантів та студентів, які проводять наукові дослідження з вивчення мікроструктури натуральної шкіри і її фізичних властивостей.

УДК 675.015.6-047.25

ББК 65.422.5-823.2

© Сорокіна С. В., Акмен В. О.,  
Захаренко В. О., 2019

© Харківський державний  
університет  
харчування та торгівлі, 2019

## ЗМІСТ

Вступ.....	5
<b>Розділ 1. Огляд попередніх досліджень.....</b>	<b>8</b>
1.1. Характеристика структури пористих систем.....	8
1.2. Структура колагену і натуральної шкіри.....	11
1.3. Методи дослідження пористої структури шкіри.....	14
1.3.1. Область мікропор ( $r < 0,1$ мкм).....	14
1.3.2. Область макропор ( $r > 0,1$ мкм).....	16
1.3.3. Метод вдавлювання ртуті.....	19
1.4. Макроструктура і повітропроникність натуральної шкіри.....	19
1.5. Види і форми зв'язку вологи зі шкірою.....	24
1.6. Визначення вологи гідратації в шкірі й колагені.....	26
1.7. Вологоємність і намочуваність шкіри.....	28
1.8. Кінетика просочення і гідрофільність поверхні шкіри.....	29
Висновки до розділу.....	35
<b>Розділ 2. Дослідження пористої структури натуральної шкіри.....</b>	<b>37</b>
2.1. Методика відбору зразків.....	37
2.2. Методика визначення функції розподілу пор за радіусами.....	38
2.2.1. Метод «повітропроникності».....	38
2.2.2. Метод вдавлювання ртуті.....	44
2.2.3. Мікроскопічний метод.....	48
2.2.4. Метод продавлювання гасу.....	52
2.3. Зв'язок функції розподілу (дфр) з розподілом імовірних радіусів пор....	61
2.4. Результати визначення функції розподілу пор за радіусами для натуральних шкір.....	64
2.5. Вплив різних технологічних операцій на функцію розподілу пор за радіусами в натуральній шкірі.....	86
Висновки до розділу.....	92
<b>Розділ 3. Дослідження проникності і її зв'язок із мікроструктурою шкіри.....</b>	<b>93</b>

3.1. Теоретичний розрахунок проникності шкіри.....	93
3.2. Експериментальне дослідження проникності шкіри.....	97
3.3. Співвідношення мікро- і макропор у шкірі.....	101
3.4. Визначення питомої поверхні натуральної шкіри.....	104
Висновки до розділу.....	100
<b>Розділ 4. Дослідження впливу мікроструктури на процеси обводнення шкіри.....</b>	<b>107</b>
4.1. Визначення гідрофільності поверхності шкіри на основі теорії капілярного вбирання.....	107
4.2. Визначення тривалості процесу заповнення пор рідиною.....	113
4.3. Визначення загальної пористості без визначення об'єму зразка.....	116
4.4. Вологоємність і гігроскопічність шкіри.....	117
4.5. Двогодинна вологоємність шкіри і її зв'язок із 24-годинною вологоємністю.....	125
4.6. Статистична обробка експериментальних даних.....	131
Висновки до розділу.....	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	138

## ВСТУП

Задоволення швидко зростаючого попиту населення нашої країни на різноманітні і високоякісні вироби з шкіри можливо шляхом розширення виробництва натуральної шкіри і створення нових видів шкір і їх заміників при значному поліпшенні їх якості. Для підвищення якості продукції, що випускається, – шкіри і виробів з неї, необхідна розробка нових методів контролю технологічних процесів, модернізація виробничого обладнання, створення нових, високоякісних зразків штучних шкір. Випускаються в даний час промисловістю шкірозамінники поки ще сильно поступаються за якістю натуральній шкірі. Однією з основних причин такого становища є недостатня вивченість пористої структури натуральної шкіри і її впливу на основні експлуатаційні властивості, що перешкоджає розробці прогресивної технології виробництва штучних шкір, мало відрізняються за основними властивостями від натуральних. Наприклад, мало вивчено відмінність між пористими структурами більш щільних (огузок) і більш пухких ділянок шкіри; відомо лише відміну значень загальної пористості для чепрака і підошви. Однак для створення високоякісних шкірозамінників необхідно більш детальне знання пористої структури. Зокрема, повинна бути відома функція розподілення пор за розмірами в області, як макро-, так і мікропор, оскільки механізми перенесення вологи в цих областях суттєво різняться, визначають різні експлуатаційні властивості шкіри. Крім того, повинна бути вивчена ступінь гідрофільності шкіри, тобто кількість води, яка впроваджується в одиницю об'єму сухої речовини шкіри і визначає основні гігієнічні властивості шкіри (гігроскопічність, паропроникність). Вивченню підлягає також зміна пористої структури натуральної шкіри в процесі вироблення, що призводить до зміни її експлуатаційних властивостей. З викладеного ясна актуальність детального дослідження пористої структури шкір для вирішення зазначених вище важливих народногосподарських завдань в галузі легкої промисловості.

До теперішнього часу пориста структура натуральної шкіри залишається недостатньо вивченою, особливо в області макропор. Це обумовлено перш за все відсутністю надійних методів досліджень (для області мікропор такі методи існують, наприклад, сорбційний метод. Тому одним із актуальних завдань є розробка методики вивчення пористої структури, що дозволяє побудувати функцію розподілу пор за радіусами, визначити кількість пор в даному інтервалі характерних розмірів, ефективні розміри пор і питому поверхню, а також дослідити зміну зазначеної функції в процесі вироблення шкіри (дублення, наповнення, прокатка). Вирішенням цих завдань і присвячена більша частина цієї роботи.

При відомій функції розподілу пор за розмірами найважливішим завданням подальшого дослідження є встановлення зв'язку цієї функції з повітропроникністю і кінетикою обводнення шкіри, що дозволило б з'ясувати взаємозв'язок важливих показників властивостей шкір і, зокрема, гігроскопічність і проникність, вологоємність і змочування, в об'єктивній кількісній формі.

Існуючі технологічні показники властивостей шкіри найчастіше є суб'єктивними і не піддаються точному, відтворюючому кількісному вираженню. Крім того, як неодноразово зазначалося в літературі, кількість цих показників дуже велика і підлягає обмеженню. Встановлення зв'язку між мікроструктурою шкіри і її товарознавчими показниками дозволило б з'ясувати об'єктивний сенс цих показників і їх взаємозв'язок і тим самим обмежити число незалежних кількісних показників властивостей шкіри. Вирішенню цього завдання присвячено значну частину цієї роботи.

Подальше детальне вивчення пористої структури шкіри має привести до встановлення критеріїв диференціації пор в шкірі на макро- і мікропори, а також структурних параметрів, що визначають величину вмісту вологи гідратації, гігроскопічність і вологоємність (водопроникність) шкіри. Це також було одним із завдань даного дослідження.

Як вказувалося вище, детальне знання мікроструктури натуральної шкіри і її зв'язку з фізичними та товарознавчими характеристиками шкіри необхідне не тільки для встановлення об'єктивних показників якості готової шкіри, але особливо для розробки прогресивних технологій і виготовлення штучних шкір заміників, зокрема на основі полімерів. Кінцевою метою цієї роботи є сприяння вирішенню важливого завдання сучасної технології – створення штучних систем з заданими властивостями – в галузі шкіряного виробництва.

# РОЗДІЛ 1

## ОГЛЯД ПОПЕРЕДНІХ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 1.1. Характеристика структури пористих систем

Реальні пористі тіла, що містять пори, тобто порожнини, розподілені в тілі і мають, як правило, складну структуру [1-3]. Пори можуть мати неправильну геометричну форму і різні розміри і розподілені в тілі хаотично. Тому при введенні кількісних характеристик структури пористих систем широко користуються модельними уявленнями реальної структури; при цьому конкретна модель обирається з урахуванням тих фізичних властивостей системи, для описання яких вона служить. Для обраної моделі пористої системи зазвичай вводяться такі основні характеристики: диференціальна функція розподілення пор за розмірами  $f(r)$ , загальна пористість  $m$  і питома поверхня  $\Sigma$ . Деякі інші структурні характеристики, які використовуються у цій роботі для натуральних шкір, будуть введені нижче.

Диференціальна функція розподілу пор за розмірами  $f(r)$  (надалі слово «диференціальна» для стислості часто опускається) наводиться в літературі по-різному [4,5]. Зазвичай під «об'ємною» функцією розподілу  $f_v(r)$  мають на увазі обсяг (абсолютний або відносний)  $dv$ , зайнятий порами з характерними розмірами в деякому інтервалі  $dr$ , віднесений до одиночного інтервалу розмірів. У даній роботі «об'ємна» функція розподілу пор за розмірами буде визначатися як відносна величини зазначеного об'єму:

$$f_v(r) = \frac{dv}{V_p dr}, \quad (1.1)$$

де  $V_p$  – повний обсяг, зайнятий порами в тілі. При такому визначенні для функції  $f_v(r)$  виконується «умова нормування»:

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f_v(r) dr = 1, \quad (1.2)$$



де  $r_{\min}$  і  $r_{\max}$  – характеризують граничні значення характерних розмірів пор в тілі.

Загальна пористість  $\Pi$  зазвичай вводиться як відношення об'єму пор в тілі  $V_p$  до об'єму всього тіла  $V_0$ :

$$\Pi = \frac{V_p}{V_0} \quad (1.3)$$

Питома поверхня  $\Sigma$  являє собою відношення загальної поверхні всіх пор в тілі до об'єму тіла. Зручний метод її оцінки при відомих величинах загальної пористості  $\Pi$  і повітропроникності  $K$  полягає у використанні формули Козені [14]:

$$K = \frac{c\Pi^3}{\Sigma^2}, \quad (1.4)$$

де  $C$  – геометричний фактор порядку I ( $c = 0,5$  для круглого перетину пор). Іноді питому поверхню відносять до одиниці маси, а не об'єму тіла; тоді  $\Sigma$  представляється в  $\text{м}^2/\text{г}$  або  $\text{см}^2/\text{г}$ .

Як буде показано нижче, натуральна шкіра має досить складну пористу структуру, обумовлену переплетенням колагенових волокон. Тому вибір моделі, що відображає всі особливості цієї структури, представляється доволі важким. Однак для вирішення поставлених в даному дослідженні завдань виявляється можливим використовувати доволі просту модель, представлену на рис. 1.1: набір паралельних наскрізних капілярів круглого перетину з різними радіусами від  $r_{\min}$  до  $r_{\max}$  в «сухій речовині» шкіри. Можливість застосування настільки простої моделі обумовлена тим, що в цій роботі розглядаються в основному процеси проходження газів у рідині через шкіру (головним чином, повітро- і водопроникність). У роботі [4] було показано, що в задачах про рух рідини або газу через пористе середовище в рамках моделі (рис. 1.1), в подальшому для стислості іменованою «капілярною», виявляється можливим врахувати мінливість перетину реальних капілярів в пористому середовищі і факт їх з'єднання в напрямку, перпендикулярному течії, а наявність кишень (тупикових пор) не впливає на проникність.

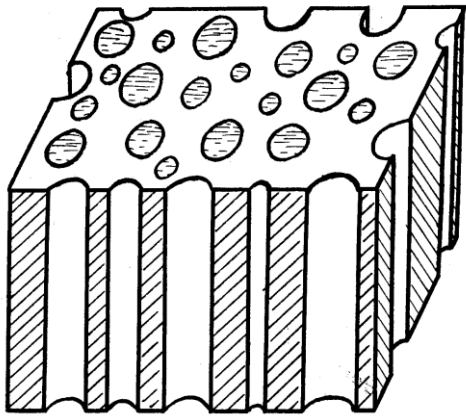


Рис. 1.1. – Капілярна модель шкіри

Таким чином, в рамках розглядає мого кола питань капілярна модель в достатній мірі еквівалента реальній структурі натуральних шкір, і її використання істотно спрощує теоретичне розглядання. У той же час в роботі [4] показано, що використання складних моделей (серійного типу, гідравлічного радіуса

для розрахунку повітро- і водопроникності не виправдано), оскільки веде до великого ускладнення розрахунків, що призводять в остаточному переліку до тих самих результатів, які отримують і при використанні «капілярної» моделі.

Для «капілярної» моделі (рис. 1.1) вводяться зазначені вище основні характеристики структури. При цьому диференціальна об'ємна функція розподілу зводиться до «поверхневої» функції [4] (в подальшому індекс для спрощення запису опускається):

$$F_v(r) = \frac{d \cdot dS}{d \cdot Sdr} = \frac{dS}{Spdr} = F_s(r) = F(r), \quad (1.5)$$

де  $d$  – довжина капілярів в напрямку течії, тобто товщина зразка. Сенс величин  $dS$  і  $S_p$  очевидний з розгляду рис. 1.1 (так,  $S_p$  – загальна площа перетину пор на поверхні зразка).

Для загальної пористості  $\Pi$  «капілярної» моделі маємо:

$$\Pi = \frac{d \cdot S_p}{d \cdot S_o} = \frac{S_p}{S_o}, \quad (1.6)$$

де  $S$  – площа перетину зразка, представленого «капілярною» моделлю.

Нарешті, для питомої поверхні тепер отримаємо:

$$\Sigma = \frac{d \cdot \sum_i 2\pi r_i}{d \cdot S_o} = \frac{2\pi}{S_o} \sum_i r_i, \quad (1.7)$$

де підсумовування проводиться по всіх радіусах капілярів моделі.

Ці три основні характеристики структури шкіри, представленої «капілярною» моделлю, будуть використовуватися в подальшому. Функція буде називатися «функцією розподілу пор за радіусами», оскільки в рамках даної моделі характерним розміром пор (капілярів) є її радіус. Величини  $r_{\max}$  і  $r_{\min}$  набувають сенсу мінімального і максимального радіусів капілярів у моделі (рис. 1.1).

## 1.2. Структура колагену і натуральної шкіри

Структурною основою натуральної шкіри є колаген – волокнистий білок дерми шкірного покриву тварин (точніше, його середнього шару – коріуму). Дерма, утворена пучками колагенових волокон (в обезводненому стані вона містить 98% колагену), є основою готової шкіри. Таким чином, готова шкіра зберігає свою природну морфологічну будову, яка сформувалася в умовах розвитку живого організму. Ця обставина пояснює значний інтерес до дослідження мікроструктури природного білка – колагену – різноманітними фізичними методами. Розглянемо основні результати цих досліджень.

Рентгенографічні та поляризаційні дослідження виявили відносну упорядкованість структури колагену, яка полягає в переважному розташуванні поліпептидних ланцюгів вздовж осі волокна [4; 7; 8], а також наявність аморфної фази [2]. За С. І. Соколовим і А. Л. Зайдесом [5; 8], колаген містить шари паралельно розташованих на відстані 4,5 А один від одного поліпептидних ланцюгів; в перпендикулярному напрямку до шарів, які знаходяться на відстані близько 10 А один від одного, розміщуються бічні ланцюги. Ідентичність рентгенограм для різних сортів колагену

свідчить про те, що тонка структура («кристалічна решітка») у всіх випадках зберігається, і варіації будови колагену обмежуються «грубими» елементами структури (див. нижче).

Електронномікроскопічні дослідження останнім часом виявили елементи тонкої структури колагену. Поліпептидні ланцюги утворюють триспиральну частинку – протофібрилу, що складається з трьох спіралью вигнутих і переплітаючихся по спіралі навколо загальної поздовжньої осі поліпептидних ланцюгів. Протофібрили агрегуються і утворюють фібрили – тонкі нитки діаметром 500-1000 А, які спостерігаються тільки за допомогою електронного мікроскопа. Фібрили, в свою чергу, утворюють елементарні волокна, з яких складаються більш грубі («мікроскопічні») елементи структури колагену – волокна і пучки волокон [6, 7].

Характер волокнистої будови натуральної шкіри обумовлює особливості її пористої структури. Найбільш великі пори утворюються між самими грубими елементами структури – пучками волокон. У «капілярної» моделі цим порам відповідають найбільші капіляри з 2 мкм. Пори менших розмірів утворюються між дрібнішими структурними елементами – волокнами і фібрилами.

Як показали мікроскопічні дослідження, характер переплетення колагенових волокон в шкірі зазвичай виявляється досить різноманітним. Наприклад, в шкірах, вироблених зі шкір великої рогатої худоби, волокна розташовані в безладді в напрямках, паралельному і перпендикулярному хребту, перпендикулярно до лицьової поверхні, що зазвичай встановлюється по відмінності показників опору шкіри розтягуванню і подовженню. Істотно, що ці показники змінюються при механічних операціях виробничої обробки шкір, причому тим більше, чим менше і тонше шкіри. Крім того, подібні зміни мікроструктури відбуваються і в процесі вироблення шкір, в залежності від виду дублення, а також впливу на структуру голину речовин, супутніх дубителю [9]. В даний час про зміни характеру переплетення колагенових волокон в шкірі в процесі її обробки судять в основному по

гістології [10; 11]: дослідження мікроструктури шкіри іншими методами становило б значний інтерес, оскільки при мікроскопічному дослідженні кількісне спостереження зміни функції розподілу пор за розмірами вельми скрутно. Про практичну важливість таких спостережень вже згадувалося вище.

Таким чином, складна багатоступінчата будова шкіри обумовлює і значну складність її пористої структури, зокрема, великий діапазон розмірів в шкірі пор, які зустрічаються (ця особливість різко відрізняє шкіру від штучних капілярно-пористих тіл: кераміки, силікагелей та ін. За даними роботи [13], розміри пор в шкірі відповідають інтервалу радіусів в «капілярної» моделі: 0,04-50,00 мкм. При цьому порам між первинними волокнами відповідають радіуси 0,5-5,0 мкм, а порам усередині волокон – не більше 0,25 мкм. Загальна кількість і диференціація пор на великі і дрібні залежить від виду сировини і способу дублення; так, в замші і в шкурах ременів рослинного дублення переважають великі пори, а в свинячий шкірі – дрібні [13].

Наявність мікро- і макропор, тобто бідисперсність структури шкіри, визначає всі її експлуатаційні і фізичні властивості. Водо- і повітропроникність шкіри визначається переважно макропорами, в яких відбувається фільтраційне перенесення рідини або газу під дією градієнта тиску. Це перенесення наближено представляється як ламінарний плин в'язкої рідини або газу, що описується формулою Пуазейля. Гігроскопічність і паропроникність шкіри визначаються в основному наявністю мікропор (ім відповідають радіуси близько 0,1 мкм і менше), в яких можливий процес капілярної конденсації водяної пари [35]. Проходження газу через такі пори носить ефузійний характер – перенесення здійснюється «молекулярним пучком» незалежно рухомих молекул, які зіштовхуються переважно зі стінкою капіляра. Рух рідини через мікропори носить характер «капілярного вбирання» переважно під дією сил змочування. «Капілярна» волога (в порах з  $r < 0,1$  мкм) не видаляється повністю зі шкіри чисто механічним шляхом. У

той же час макрокапіляри з  $r > 0,1$  мкм віддають всю вологу атмосфері, яка насичена водяними парами [35].

З викладеного ясно, що функція розподілу пор за радіусами  $f(r)$ , що характеризує пористу структуру шкіри, повинна визначатися в широкому інтервалі радіусів, в якому застосування єдиного методу може виявитися неможливим [36-38]. Ця обставина істотно ускладнює вивчення функції  $f(r)$  для натуральної шкіри і робить актуальним завданням розробку відповідних методів для областей мікро- і макропор окремо. Розглянемо основні методи вивчення мікроструктури шкіри, описані в літературі.

### 1.3. Методи дослідження пористої структури шкіри

#### 1.3.1. Область мікропор ( $r < 0,1$ мкм)

Як зазначалося вище, для області мікропор існують надійні методи дослідження пористої структури. Найбільшої уваги заслуговує сорбційний метод – один з найбільш точних методів [14] дослідження структури високодисперсних і пористих тіл, що дозволяє по вимірним ізотермам сорбції найбільш повно оцінити величину питомої поверхні, об'єм і розміри пір і їх розподіл по радіусах. Тому розглянутий метод є одним з найбільш поширених в практиці методів вивчення мікроструктури пористих тіл і натуральної шкіри.

Сорбційний метод заснований на явищі поглинання (сорбції) парів пористими тілами. При низькому тиску пар спочатку адсорбується поверхнею стінок пор. У міру підвищення тиску пар конденсується спочатку в вузьких, а потім і в більш широких капілярах з утворенням менісків. Кожному тиску відповідає певний радіус капілярів, заповнених конденсатом. Кількісний зв'язок між цим радіусом  $r$  і тиском насиченої пари дається рівнянням Кельвіна:

$$\frac{P_r}{P_o} = \exp\left(\frac{2G}{r} \cdot \frac{V_1}{RT}\right), \quad (1.8)$$

звідки

$$r = \frac{2GV_1}{RT \ln(P_r / P_o)}. \quad (1.9)$$

Тут  $P_r$  і  $P_o$  – тиск насиченої пари над викривленою (меніск) і над плоскою ( $1/r = 0$ ) поверхнею відповідно;  $G$  – поверхневий (міжфазний) натяг;  $V_1$  – молярний об'єм конденсованої фази;  $T$  – абсолютна температур;  $R$  – універсальна газова стала.

Із рівняння Кельвіна слідує, що тиск насиченої пари над увігнутим меніском у вузьких капілярах знижений в порівнянні з тиском над плоскою поверхнею, тим більшою мірою, чим менше радіус капіляра. Практично цей ефект можна спостерігати до  $r_{\min} = 5 \text{ \AA}$ , коли  $r$  стає порівняним з розмірами молекул. Для капілярів з  $r_{\min} > 1 \text{ мкм}$  величини  $P_r$  і  $P_o$  вже практично збігаються. Таким чином, вимірюючи величину сорбції пара при різних тисках і постійній температурі (ізотерма сорбції), а за тим обчислюючи  $r$  за формулою (1.9), можна побудувати спочатку інтегральну, а потім і диференціальну функцію розподілу пор за радіусами [41; 42] (в зазначеному

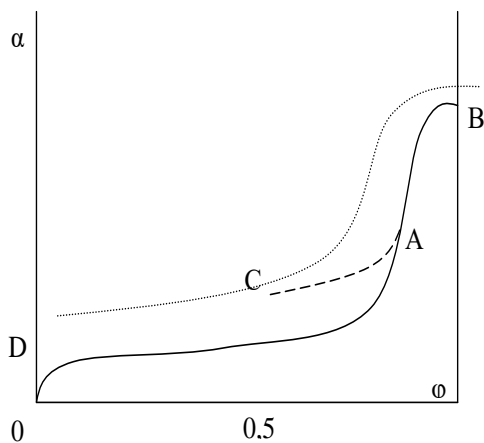


Рис. 1.2. – Залежність величини сорбції  $\alpha$  від відносного тиску пари  $\phi$ : А – первинна адсорбція; В – вторинна адсорбція; С – десорбція

вище інтервалі радіусів, в якому може бути застосована формула (1.9)).

Для отримання ізотерм сорбції існує кілька методів; одним з найбільш простих, хоча і не дуже точних, є ексикаторний метод, або метод Ван-Бемелена (рис. 1.2). У цьому методі зразки пористого матеріалу, наприклад, шкіри, поміщають в ексикатор, на дні якого знаходиться вода з добавкою

сірчаної кислоти; регулюють концентрацію кислоти, можна отримати різну ступінь насиченості водяної пари. Недоліком методу є те, що тиск парів,

близько до тиску насиченої пари, спостерігається лише в тонкому шарі біля поверхні води, а не в усьому обсязі ексикатора.

У роботі [19], присвяченій визначенню пористої структури штучної і натуральної шкіри (опойок) сорбційним методом, ізотерми адсорбції і десорбції вимірювалися на установці з кварцовими пружинними вагами Мак-Бена-Бакра [17]. Цей метод зазвичай використовується при питомій поверхні сорбенту не вище 10 мг/м. В якості адсорбційної речовини вибирається н-гексан як інертна рідина, яка задовольняє умові незмінності сорбенту в процесі при вивченні пористої структури. Автори [18; 19] відзначають гарну згоду даних сорбційного методу з результатами електронно-мікроскопічних досліджень. В роботі [20] для підвищення точності зняття ізотерми сорбції запропонований адсорбційно-об'ємний метод з вакуумною мікробюреткою, заснований на здатності шкіри зворотно адсорбувати пар речовини, не вступаючи з ним в хімічну взаємодію. В якості інертного речовини в [21] використовувався бензол. Чутливість і точність цього методу значно вище, ніж в методі Ван-Бемелена.

З інших методів вивчення структури в області мікропор відзначимо мікроскопічний метод, особливістю якого є можливість прямого візуального дослідження мікроструктури. Однак результати, отримані цим методом носять переважно якісний характер; для визначення функції розподілу пор за радіусами  $f(r)$  цей метод мало придатний.

### **1.3.2 Область макропор ( $r > 0,1$ мкм)**

Як зазначалося вище, надійних методів дослідження структури шкіри в області макропор, що дозволяє точно визначити функцію розподілу і її зміну в процесі вироблення шкіри, до теперішнього часу не існувало. Певної уваги заслуговують такі методи.

Фільтраційний метод заснований на об'ємному витісненні рідини, що поглинається пористим тілом, інший, «міченою» рідиною [21; 22]. Ідеальною «міткою» є радіоактивні ізотопи, рух яких можна реєструвати за допомогою лічильника Гейгера-Мюллера; проте така апаратура не завжди доступна.



Тому на практиці часто використовують в якості «міченої» рідини 10% розчинів  $\text{CuSO}_4$ , що володіє добрим помітним забарвленням [23].

Метод пропресовування повітря, або метод «першої бульбашки» [51], заснований на одночасному використанні фільтраційних і капілярних явищ. При визначенні об'єму, зайнятого порами в даному інтервалі радіусів, використовують формулу Пуазейля, що описує фільтрацію повітря крізь пори, і формулу Лапласа, що характеризує перепад тисків в капілярі, який виникає в результаті дії сил поверхневого натягу.

У літературі описаний також метод компенсації негативного капілярного тиску рідини зовнішнім надлишковим тиском повітря з одночасним визначенням вмісту вологи в даному шарі тіла [23].

Порівняння можливостей зазначених вище методів вивчення пористої структури в області макропор, зроблене в роботах [24; 25], показало, що ці методи часто дають істотно суперечливі результати. Причина цього, як зазначається в [24], полягає в тому, що всі ці методи, в яких використовуються істотно різні фізичні явища, мають дуже обмежені області застосування і дають помилкові результати за межами цих областей. Наприклад, обмеження фільтраційного методу областю порівняно великих макропор обумовлено допущенням про ламнарно в'язкий перебіг рідини крізь пори, що свідомо не справедливо для вузьких капілярів, на що вже вказувалося в п. 1.2. Навпаки, метод компенсації негативного капілярного тиску обмежений областями порівняно дрібних пор, так як при збільшенні радіуса капіляра капілярний тиск в ньому зменшується за формулою Лапласа ( $P \sim 1/r$ ). Диференціальна функція  $f(r)$ , отримана методом «першої бульбашки», обривається в області малих розмірів макропор, оскільки дрібні пори вносять дуже малий внесок у повітропроникність пористого тіла.

Більш надійним методом визначення функції  $f(r)$  для шкіри в області макропор є «метод повітропроникності», запропонований А. А. Пчелиним і А. І. Цигельманом [18]. Цей метод поєднує суттєві риси фільтраційного методу і методу «першої бульбашки». Зразки, попередньо просочені під

вакуумом гасом або водою, містилися на шляху струменя повітря, що виходило з отвору в балоні зі стисненим повітрям. При цьому експериментально вивчалася залежність тиску в балоні від часу  $P(t)$ . Графічно диференціюючи цю залежність і використовуючи формулу Кантора отримаємо:

$$V = K_1 \sqrt{P}, \quad (1.10)$$

де  $V$  – швидкість витікання повітря;  $K$  – константа, що залежить від фільтруючої площі. Можна обчислити середні значення площ фільтруючих пор  $\Delta S$  в заданих інтервалах радіусів  $\Delta r$ , а потім за формулою Лапласа у вигляді:

$$r = \frac{2G \cos \theta}{P}, \quad (1.11)$$

де  $\cos \theta$  – міра змочування поверхні стінок пор рідиною), визначити середні значення радіусів пор  $r_{cp}$  в цих інтервалах  $\Delta r_i$ . Таким шляхом виходить залежність  $\Delta S(\Delta r)$  («статистика пористості») в деякому інтервалі радіусів пор, в якому можна застосувати цей метод. Знаючи загальну площу пор  $S_p$  і переходячи до межі досить малих  $\Delta r$ , можна спочатку розрахувати середні значення функції розподілу:

$$f(r_{cp}) = \frac{\Delta S_i}{S_p \Delta r_i}, \quad (1.12)$$

а потім побудувати суцільну криву  $f(r)$ , відповідну визначенням (1.5).

Недоліком цього методу є те, що він не охоплює всю область макропор (до  $r \approx 0,1$  мкм), а застосовується тільки до  $r = 0,5$  мкм [56]. Однак при відповідній модифікації (що складається у відмові від застосування формули Кантора (1.10), що дозволяє уникнути необхідності калібрування установки) метод «повітропроникності» є зручним для визначення функції  $f(r)$  в зазначеній частині області макропор і буде використаний в даній роботі.

### 1.3.3. Метод вдавнення ртуті

Особливого розгляду заслуговує метод вдавлювання ртуті. Заснований на вимірі об'єму ртуті (не змочуються стінки пор в шкірі), що заповнює пори при різних гідростатичних тисках. Кожному значенню тиску відповідає певний мінімальний радіус заповнених пор. Що дає можливість побудувати диференціальну функцію розподілу пор за радіусами  $f(r)$ .

Принциповою перевагою даного метода перед вказаним вище являється можливість дослідження області, як макро-, так і мікропор для ряду пористих тіл. Це дозволяє порівняти результати визначення функції  $f(r)$  цим методом і сорбційним методом, який описаний вище. Добре співвідношення цих результатів відмічалось в літературі для деяких природних пористих сорбентів (силікагель, активоване вугілля) [20]. А тому природно задіяти цей метод і для визначення  $f(r)$  натуральної шкіри, що і було зроблено в даній роботі. Недоліком метода являється необхідність використання високих гідростатичних тисків (до 600 атм), що може привести до небажаних змін природної структури шкіри в ході досліджень. А тому наряду з даним методом і методом «повітропроникності», який описаний вище, в нашій роботі використовувався також і оригінальний метод «продавлювання гасу».

### 1.4. Макроструктура і повітропроникність натуральних шкір

Розглянемо основні результати вивчення пористої структури шкіри і її впливу на повітропроникність, отримані різними авторами з застосуванням методів, описаних в п. 1.3.

Цікавий матеріал за структурними характеристиками шкір представлений в роботі [27], де розглядаються методи визначення питомої поверхні, об'єму і розмірів пор, розташування пор і волокон, дифузії вологи, пластичних, пружних і теплоізоляційних властивостей шкір. Зроблено спробу знайти аналітичні вирази для визначення зазначених вище структурних характеристик, а також кількості води, поглиненої шкірою. Однак отримані рівняння громіздкі і

вимагають для свого рішення наявності численних, не завжди доступних даних. Тому ці рівняння мало придатні для практичного застосування в технології виробництва шкір.

У згадуваній вище роботі [27], проведено порівняння структурних характеристик натуральної та штучної шкіри в області мікропор, отриманих сорбційними методом. Результати наведені в табл. 1.1. Можна відзначити більш розвинену пористу структуру натуральної шкіри в порівнянні зі штучною; це важлива відмінність ще буде обговорюється в подальшому (див. п. 2.4).

Таблиця 1.1

Порівняння структурних характеристик натуральної та штучної шкіри в області мікропор, отриманих сорбційними методом

Матеріали	$S_{yo}$ м <sup>2</sup> /г	$V$ см <sup>3</sup> /г	$r_{эфф}$ Å	$r_{cp} = \frac{2V}{S}$ Å	$n$ $= \frac{S}{2\pi rh} 10^8$ (кількість пор)
Натуральна шкіра (опйок)	30,3	0,277	20-400 700	183	2,200
Штучна шкіра з пористим полієфіуретановим покриттям: зразок 1	14,11	0,096	35	141	915
зразок 2	7,5	0,078	40	208	300
зразок 3	5,1	0,129	80	314	180

У табл. 1.1 наведені основні результати роботи по дослідженню пористої структури шкіри сорбційним методом підвищеної точності. Вони помітно відрізняються від даних табл. 1.2, що, на думку авторів, обумовлено використанням парів різних інертних рідин в якості адсорбату.

Відзначимо також результати роботи [28], в якій структура натуральної шкіри досліджувалася за шарами. Шкіра (опойок) була расшпальтована на три шари: верхній (лицьовий), середній і нижній (бахтармянний). Ізотерми сорбції для всіх верств і зразка в цілому виявилися ідентичними, що свідчить про незмінність функції розподілу пор за радіусами для різних шарів шкіри. Цей важливий висновок, як буде показано в розділі 2, підтверджується і результатами цієї роботи.

Таблиця 1.2

Визначення статистики пористості шкіри

Найменування зразка	Питома поверхня за Кисельовим в м/г	Сумарний об'єм пор в см/г	Середній розмір радіуса шкіри	Число пор $\times 10^8$
Шкіра натуральна	8,3	0,358	648	143
Корфам (штучна)	63,1	0,832	198	398

Для області макропор, як зазначалося вище, надійні дані про кількісні характеристики пористої структури натуральних шкір відсутні. Відзначимо дані про наявність в шкірі великої кількості пор з радіусами 0,1-0,5 мкм, отримані сорбційними методом за допомогою пороміра і електронного мікроскопа [28; 29]. Детальніше зупинимося на результатах роботи [29], отриманих описаним вище методом «повітропроникності».

У роботі показані результати визначення статистики пористості мостов'я; наведено, що в мостов'ї, в залежності від топографічної ділянки і глибини залягання досліджуваного шару по відношенню до лицьового, на пори з радіусами 0,5-1,2 мкм доводиться 62,3-76,2% всієї площі перетину пор на поверхні зразка. Було знайдено, крім того, що в сировині 73% зазначеної площі зайнято порами з радіусами 1,2-1,5 мкм. Був також зроблений

висновок про те, що в процесі вироблення мостов'я рослинного дублення загальна пористість практично мало змінюється, а розподіл пор за радіусами помітно зсувається в сторону більших радіусів пор; цей важливий висновок був підтверджений і в даній роботі (див. п. 2.5). Слід зауважити, однак, що результати роботи [56] не можуть бути безпосередньо використані в сучасній технології виробництва шкір, оскільки за 40 років, що минули з моменту опублікування роботи, в цій технології відбулися великі зміни. Викладене вище дозволяє зробити висновок про недостатню вивченість пористої структури натуральних шкір, особливо в області макропор.

В роботі [29] була зроблена також спроба встановити характер зв'язку між мікроструктурою шкіри і її повітропроникністю; про існування такого зв'язку і практичної важливості її дослідження вже згадувалося вище. Автори встановили, що повітропроникність шкіряної тканини істотно залежить від її загальної пористості; при даному значенні пористості повітропроникність залежить від площі поверхні і товщини зразка, а також від тиску, під яким знаходиться повітря, що проходить крізь шкіру. Щільна шкіряна тканина без будь-яких поверхневих покриттів (апретури, лаки та ін.) має меншу повітропроникність, ніж більш рихла тканина (наприклад, повітропроникність поли шкіри більше, ніж воротка). Крім того, повітропроникність з лиця менше, ніж з бахтарми; це пояснюється конусністю капілярів в шкірі; перетин капілярів з лицьового боку істотно менший, ніж з бахтармяної.

Як було показано в ряді наступних робіт [24; 25], лицьове покриття і вологовміст роблять значний вплив на повітропроникність шкіри. Порядок величини повітропроникності визначається характером покриття, наявністю в ньому наскрізних пор і їх кількістю. Шкіри з лицьовим покриттям, що абсолютно не пропускають повітря при випробуванні по ВЕМ, зустрічаються порівняно рідко. У більшості випадків повітропроникність шкіри без лицьового покриття в межах  $100:800 \text{ см}^3/\text{см}^2$ , а з покриттям – в межах  $10:100 \text{ см}^3/\text{см}^2$  [66].

Характер впливу вологовмісту на повітропроникність шкіри встановлена в роботах [25; 26]. Вода, що заповнює капіляри і пори в шкірі, зменшує об'єм, зайнятий повітрям, і тим самим зменшує повітропроникність пор. Тиск повітря, яке використовується при вимірюванні повітропроникності по ВЕМ (звичайно 10 мм вод. ст.), недостатньо для витіснення води навіть із найбільших пор, а тому з ростом вологовмісту шкіри її повітропроникність різко зменшується. Відповідна залежність для хромової шкіри носить складний характер. При видаленні фізико-механічної зв'язаної вологи повітропроникність збільшується приблизно по лінійному закону. Коли ж в шкірі залишається здебільшого адсорбційно-зв'язана волога, то тонкі плівки вологи, що утворилися в процесі сушіння, сильно стягують волокна шкіри в результаті дій сил поверхневого натягу, що призводить до зменшення об'єму пор і, відповідно, до зменшення повітропроникності. В результаті може утворитися максимум, положення якого вказує момент вимірювання превалюючої форми зв'язку вологи в шкірі (фізико-механічної на фізико-хімічну).

Таким чином, літературні дані вказують на наявність відповідного зв'язку між мікроструктурою шкіри і її повітропроникністю. Але з кількісної сторони цей зв'язок недостатньо вивчений. В той же час, як вже вказувалось вище, встановлення такого зв'язку представляється практично цікавим. А тому, при наявності метода розрахунку повітропроникності готової шкіри, а також при відомій функції розподілу пор за радіусами  $f(r)$  і значенні загальної пористості  $P$ , можна підрахувати об'ємні втрати повітря, яке проходить через зразок шкіри, на основі відомого закону Дарсі:

$$q = K \frac{\Delta P S_0}{\eta d}, \quad (1.13)$$

де  $S_0$  – площа перерізу;  $d$  – товщина зразка  $\eta$  – коефіцієнт в'язкості повітря;  $\Delta P$  – перепад тиску на зразку;  $K$  – коефіцієнт пропорційності.

Закон Дарсі широко використовується в різних інженерних розрахунках і буде використовуватись в нашій роботі.

## 1.5. Види і форми зв'язку вологи зі шкірою

Як уже згадувалося вище, взаємодія шкіри з вологою дуже впливає на фізичні властивості і технологічні показники готової шкіри – гігроскопічність, вологоємність та ін. З'ясування характеру цієї взаємодії було присвячено значну кількість досліджень, особливо у вітчизняній літературі.

Численні та всебічні дослідження видів і форм зв'язку вологи і пористих тіл наведені вченими: А.В. Ликовим, М.Ф. Казанським, А. В. Думанським і багатьма іншими. Результати цих робіт були узагальнені академіком П.А. Ребіндером, який вибудував класифікацію форм зв'язку вологи з твердою речовиною пористого тіла [12]. Надалі ця класифікація була доповнена і уточнена А.В. Ликовим [13] і М.Ф. Казанським [14].

Види зв'язку вологи в пористому тілі можна класифікувати по трьох основних формах зв'язку: хімічна, фізико-хімічна і фізико-механічна. Хімічно зв'язана (гідратаційна) волога утримується «сухою речовиною» дуже міцно, утворюючи з'єднання типу кристалогідратів, і не видаляється з тіла навіть при значному нагріванні; наприклад шкіра утримує хімічно зв'язану вологу при нагріванні аж до 120-150°C.

Фізико-хімічну форму зв'язку утворює адсорбційно пов'язана, осмотична і структурна волога. Фізико-механічний зв'язок відповідає стиковому (перпендикулярному), канатному (фунікулерному) і капілярному стану вологи. Ці види вологи утримуються пористим тілом порівняно менш міцно і можуть бути видалені тепловим або ж механічним впливом на тіло.

Усі перераховані види і форми зв'язку вологи мають місце і в натуральної шкіри. Значна кількість вологи, яка завжди міститься в шкірі, робить вирішальний вплив на її фізико-механічні, теплофізичні та гігієнічні властивості. Зокрема, в п. 1.4 було описано вплив вологовмісту на повітропроникність шкіри; цей чинник, як відомо, визначає «фізіологічний комфорт» взуття, виготовлений з натуральної шкіри. Тому стан вологи в



шкірі досліджувався в багатьох роботах із застосуванням різноманітних експериментальних методів; на деяких з них зупинимось трохи докладніше.

Найбільшого поширення набув кінетичний метод, запропонований М. Ф. Казанским – метод термограм ізотермічної сушки [14]. Він дозволяє в ході одного досліду визначати всі основні форми зв'язку і стану вологи в матеріалі. В процесі ізотермічної сушки тонкого зразка на стрічці електронного потенціометра синхронно записуються: термограма – різниця температур зразка і навколишнього повітря в термостаті в залежності від часу – і крива сушіння – залежність вмісту вологи від часу. Проектуючи сингулярні точки термограми на криву сушіння, визначають вологовміст зразка в цих точках, тобто вміст різних видів зв'язаної вологи. Здійснення цього методу вимагає наявності складного, але завжди доступного обладнання, тому на практиці часто застосовуються технічно простіші методи.

Одним з таких методів є тензометричний метод [15], заснований на вивченні залежності між вологовмістом пористого тіла, що знаходиться в рівновазі з водяним паром, і пружністю цього пара. Для дослідження із застосуванням цього методу необхідні торсіонні ваги, що дозволяють зважувати зразки від 0,5 г з точністю  $\pm 0,0005$  г і кілька склянок з розчинами сірчаної кислоти різної концентрації.

Метод індикатора, за А. В. Думанським [16], полягає у використанні індикатора, концентрація якого збільшується внаслідок взаємодії з частинками дисперсної фази (або зі стінками пор). Головна вимога до індикатора полягає в тому, щоб він не адсорбувався на дисперсній фазі і не впливав на її гідрофільну оболонку. Концентрація індикатора до і після взаємодії з частинками дисперсної фази зазвичай вимірюється рефрактометром (за даними вимірювання показника заломлення фільтрату). За величиною концентрації індикатора можна судити про кількість зв'язаної вологи в пористому тілі.

Недоліками двох останніх методів є велика тривалість вимірювань, а також те, що вони не дозволяють визначити всі види зв'язку вологи в тілі. Однак, як зазначалося вище, простота і корисність обумовлюють їх широке застосування в технологічній практиці.

Як вказувалося, вище, дослідження показали наявність в шкірі всіх основних видів зв'язаної вологи; в залежності від переважання того чи іншого виду зв'язку вологи фізико-механічні властивості шкіри істотно різні. Тому коротко розглянемо деякі результати досліджень вмісту різних видів зв'язаної вологи в натуральній шкірі [21]. Особливий інтерес надають вимірювання вмісту вологи гідратації, яка найбільш міцно утримується шкірою і тому завжди міститься в ній у значній кількості.

### **1.6. Визначення вологи гідратації в шкірі й колагені**

Шкіра та її структурна основа – колаген – можуть сорбувати вологу з повітря або зволожувати при безпосередньому контакті з водою. Полярні групи молекул білка мають велику хімічну спорідненість до води, що обумовлює значну величину рівноважного обводнення колагену (наприклад, для колагену дерми 200-250 води на 100 г сухої речовини). При цьому волога гідратації, яка найбільш міцно пов'язана з білком і не видаляється при пресуванні колагену, становить лише частину всієї поглиненої вологи [17]. Вміст вологи гідратації в колагену або шкірі, за даними різних авторів, знаходиться в межах 20-60 г на 100 г сухої речовини. Так, за даними С. І. Соколова [18], ця величина складає 36 г на 100 г сухої речовини. За даними Е. Я. Вінецької [19] – 52г на 100 г сухої речовини. А. Л. Зайдес [20], виходячи зі зміни відстані між поліпептидними ланцюгами при набряканні колагену по рентгенографічним даним, розрахунковим шляхом встановила, що відношення кількості води, що впроваджується між бічними ланцюгами колагену при набуханні до обсягу сухої речовини в ньому становить 0,43, що відповідає ваговому вмісту вологи гідратації близько 30%.

Інші автори кількісно визначають вологу гідратації в колагені по здатності до утримування води різних атракційних центрів в його структурі. Наприклад, І. Н. Путілова [25] вважає, що кожен атом азоту і кисню, що входить до складу білка, здатний утримувати одну молекулу води; з урахуванням елементарного вагового складу білка це дає вміст вологи гідратації 52%. Інші автори для визначення вологи гідратації використовують величину теплового ефекту реакції (теплоту змочування) [29; 30].

Для визначення вологи, поглиненої капілярами в шкірі, також запропоновані різні методи. При цьому пропонується під капілярною вологою розуміти кількість води, що виділяється з матеріалу під відносно високим тиском [2]. Капілярна волога, на відміну від вологи гідратації, здатна розчиняти різні речовини, які можна використовувати для кількісного визначення капілярного вологовмісту.

Зазначені вище великі розбіжності значень вологи гідратації, отриманих різними авторами, пояснюються рядом причин. Одна з них полягає в труднощі відділення вологи гідратації від інших видів зв'язаної вологи, наприклад, від капілярної і особливо від осмотичної вологи (вологи набухання). Інша причина полягає в істотній залежності вмісту вологи гідратації від стану колагену і стадії процесу вироблення шкіри. Так, в роботі [22] було встановлено, що вміст вологи в сировині після відмочування становить 32 г, в голині для жорстких шкір – 51 г і в голині для юфті – 63г на 100 г безводного білка. Крім того, різні методи неминуче містять ті чи інші похибки методологічного характеру. Так, можна стверджувати, що розрахунок вмісту вологи гідратації по рентгенографічними даними [20] повинен давати занижені значення. Дійсно, при невеликих величинах вмісту вологи (до 15-20%) приєднання вологи відбувається переважно до нерегульованих функціональних груп через їхню доступність, що не веде до зміни рефлексів на рентгенограмі. Тільки при більшому зволоженні починається приєднання води полярними групами бічних ланцюгів, що супроводжується зміною міжмолекулярної відстані в площині бічних

ланцюгів. Це призводить до чіткого спостереження зміни рефлексів на рентгенограмі. Таким чином, даний метод нечутливий по величинам вологовмісту до 15-20% [2; 18].

Ненадійність існуючих методів визначення вологи гідратації в шкірі стимулює пошук нових методів, оскільки таке визначення представляє великий практичний інтерес. Це обумовлено тим, що за кількістю вологи гідратації, яка зв'язується голиною в процесі вироблення шкіри, можна судити про закінченість певних технологічних операцій [25; 26], а кількість вологи гідратації в готової шкіри в значній мірі визначає її фізико-механічні та експлуатаційні властивості. Тому розробка простого і надійного методу оцінки вмісту вологи гідратації в шкірі склала одну з задач даного дослідження.

### **1.7 Вологоємність і намочуваність шкір**

Показник намочуваності, поряд з вологоємністю, є однією з найважливіших характеристик якості шкіри, по якій оцінюється її ставлення до дії води. Більшість робіт по визначенню намочуваності і вологоємності відноситься до підошовної шкіри [27, 29]. Показано, що поглинання води шкірою протікає в дві стадії.

Спочатку спостерігається швидке поглинання води протягом 10-15 хв [30; 29]. При цьому відбувається заповнення найбільших за розмірами пор. На другій стадії поглинання води шкірою сповільнюється, вода впроваджується всередину волокон; при цьому відбувається вимивання водорозчинних речовин і деяке обмежене набрякання. Кількість поглиненої води залежить від топографічної ділянки, з якої відібраний зразок [32]. Вологоємність зменшується зі збільшенням числа продуби і ступеня ущільнення при прокатці.

Показник вологоємності значною мірою визначає експлуатаційні властивості шкіри, будучи при цьому одним з основних показників якості готової шкіри. З огляду на те, що суттєва зміна механічних властивостей

шкіри відбувається при збільшенні загального вологовмісту до 25-30%, і беручи до уваги, що взуття більшу частину часу носять у вологих умовах (опади, вологий ґрунт), Г. І. Кутянін [1] прийшов до висновку, що шкіряна підошва під час експлуатації зношується переважно у вологих умовах. Цей висновок підтверджується й існуючою кореляцією між зносостійкістю шкіри в реальних умовах зношування і стійкістю її до зносу у вологому стані на приладах. При цьому на зносостійкість шкіри основний вплив має вміст води гідратації, а на інших експлуатаційних властивостях позначається так само і волога, яка заповнює великі пори при намоканні у вологих умовах.

Визначення намочуваності (вологоемності) може бути використано також для оцінки стабільності дублення і наповнення полімерами шкір для низу взуття. Якщо при намоканні в воді шкір, оброблених полімерами, вимивається багато розчинних речовин, наповнення та дублення вважають не задовільними. Крім того, на вологоемність шкіри впливають різні технологічні операції: деформація шкіряної тканини при механічній обробці, жирування, дублення, а також різні попередні операції [25-27].

З викладеного зрозуміла необхідність чіткого об'єктивного визначення показника вологоемності й розробка простих і надійних методів його оцінки в технологічній практиці виробництва. Це так само стало одним із завдань цього дослідження.

### **1.8. Кінетика просочення і гідрофільність поверхні шкіри**

Як вказувалося вище, при безпосередньому контакті з водою відбуваються процеси обводнення шкіри, зокрема, змочування її поверхні й проникнення води в пори шкіри («капілярні просочення»). Дослідження цих процесів представляє великий практичний інтерес, оскільки вони значною мірою визначають показник намочуваності (вологоемності) шкіри, який обговорювався вище, в п. 1.7. Тому на основі детального вивчення закономірностей явищ просочування і змочування можна вирішити ряд

технологічних проблем, зокрема, знизити показник набрякання шкір, виробити оптимальну технологію покривного фарбування та ін.

Процес просочення вологою пористих тіл зазвичай має складний характер, тому для розуміння його закономірностей велике значення мають дослідження руху рідини в одиночних капілярах [59; 60] і в простих модельних системах (стопа капілярів різних градусів, фільтрувальний папір, керамічні циліндрики, слабо обпалені в муфельній печі та ін.). В роботах [59; 60] складені диференціальні рівняння руху рідини з урахуванням інерційних сил і можливої зміни в'язкості і заходи змочування в ході процесу. Було показано, що для процесу просочення фільтрувального паперу і стопи капілярів різних діаметрів характерна лінійна залежність між швидкістю зміни вмісту води («швидкість просочення»)  $\frac{dw}{dt}$  і величиною  $W^{-1}$ . Швидкість зростання вмісту води визначається швидкістю збільшення води з одиничному капілярі, для якого, в свою чергу, можна написати вираз:

$$V = \frac{dl}{dt} = \frac{r^2 \gamma_{ж}}{8\mu} \left( \frac{2G \cos \theta}{r\gamma_{ж}l} - g \sin \theta \right), \quad (1.14)$$

де  $l$  – довжина стовпчика води в капілярі;  $\theta$  – кут нахилу капіляра до горизонту;  $\gamma_{ж}$  – питома вага рідини,  $g$  – прискорення вільного падіння; інші позначення давніші. Лінійна залежність між  $(dl)/dt$  і  $e^{-1}$ , яка обумовлює зазначену вище закономірність процесу просочення для багатьох пористих тіл (лінійну залежність між  $dl/dt$  і  $W^{-1}$ ), була експериментально підтверджена багатьма дослідженнями для різних рідин і капілярів різних радіусів [61; 62]. Аналіз цієї залежності дозволяє визначити міру змочування  $\cos\theta$  і коефіцієнт в'язкості рідини  $\eta$ . Дійсно, формулу (1.14) можна переписати у вигляді:

$$\frac{dl}{dt} = A * \frac{1}{l} - B, \quad (1.15)$$

де введені позначення:

$$\frac{r G \cos \theta}{4\eta} = A, \quad \frac{r^2 \gamma_{ж} g \sin \vartheta}{8\mu} = B, \quad (1.16)$$

Рівняння (1.15) є рівнянням прямої з нахилом А, відтинає на осі абсцис відрізок, рівний

$$\left(\frac{1}{l}\right)_0 = \frac{A}{B} = \frac{r \gamma_{ж} g \sin \vartheta}{2\mu \cos \theta}. \quad (1.17)$$

Таким чином, побудувати пряму  $\frac{dl}{dt} = f\left(\frac{1}{l}\right)$  за експериментальними даними, можна потім визначити величину  $\cos \theta$  за величиною відрізка  $\left(\frac{1}{l}\right)_0$ ; далі – величину  $\mu$  за нахилом прямої А, оскільки інші величини в (1.16) і (1.17) відомі. Таке визначення величин  $\cos \theta$  і  $\mu$  було проведено С. В. Танаєвою [60] для різних рідин і моделей тіл. Результати цього дослідження підтвердили можливість моделювання внутрішньої структури реальних капілярно-пористих тіл.

З викладеного ясно, що динаміка процесу капілярного просочення значною мірою визначається кількістю змочування (крайовим кутом), тобто гідрофільністю поверхні тіла. Визначення гідрофільності рівної поверхні може бути проведено шляхом безпосереднього вимірювання крайового кута змочування при нанесенні краплі води. Нерівність поверхні і наявність пор сильно ускладнюють визначення міри змочування для реальних тіл. У літературі описано ряд методів непрямой оцінки гідрофільності поверхні пористих матеріалів: обчислення крайового кута змочування за величиною капілярного тиску [63], вимір критичного тиску (тиску зсуву), при якому відбувається витіснення однієї рідини іншою через пористу перегородку [64].

У шкіряному виробництві для виявлення відношення поверхні шкіри до води велике поширення отримав метод, заснований на визначенні

швидкості вбирання води [65; 67]. Спільний розгляд механізму капілярного просочення пористих тіл [69] призводить до висновку про автотомельний характер процесу, причому для величини обсягу води  $V$ , який увібрався, виходить залежність від часу виду:

$$V = c \sqrt{t}, \quad (1.18)$$

де  $c$  – постійна для даного матеріалу, яка залежить від його пористої структури.

Природа цієї закономірності з'ясується при аналізі рівняння (1.14), що описує рух рідини в одиночному капілярі. Дійсно, для горизонтально розташованого капіляра  $V = 0$ , і з (1.14) отримаємо:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r G \cos \theta}{4\eta} * \frac{1}{l}. \quad (1.19)$$

Це не вирізання виходить і для довільно розташованого капіляра, якщо впливом сил тяжіння, зазвичай невеликим, знехтувати. Інтегрування цього диференціального рівняння при початковій умові  $l(t=0) = 0$  дає [61]:

$$l = \sqrt{\frac{r G \cos \theta}{2\eta}} \sqrt{t}. \quad (1.20)$$

Помноживши почленно цей вислів на площу перетину капіляра  $S = \pi r^2$ , ми приходимо до виразу для просоченого об'єму виду (1.18). Численні дослідження підтвердили справедливість закономірності  $V = \sqrt{t}$  для багатьох капілярно-пористих тіл і різних рідин.

Зауважимо, що в (1.20) входить міра змочування  $\cos \theta$ . Таким чином, вимірюючи залежність  $l(t)$  при горизонтальному просоченні, можна визначити величину міри змочування. У цьому полягає ідея методу оцінки



змочування шкіри, запропонованого в роботі [68]. При цьому в якості  $r$  в (1.20) має бути підставлено деяке середнє значення радіуса пор  $r$ , яке, однак, визначити важко. Крім того, істотні труднощі викликає і безпосереднє вимірювання довжини стовпчика води  $\ell$ , тобто, глибинні проникнення води в шкіру. Тому в роботі [68] використовували відносний метод, заснований на порівнянні швидкостей вбирання води і бензолу, причому для бензолу приймається, що  $\cos \theta = 1$ . Тоді за допомогою (1.20) виходить наступна робоча формула для визначення міри змочування шкіри водою:

$$\cos \theta_1 = \frac{V_1^2}{V_2^2} * \frac{\mu_1}{\mu_2} * \frac{\delta_1}{\delta_2} \quad (1.21)$$

де  $V$  – швидкість вбирання (індекс 1 відноситься до води, 2 – до бензолу).

У табл. 1.3 зіставлені результати визначення змочування водою різних видів шкір двома зазначеними вище методами – по крайовому куту шляхом нанесення на поверхню шкіри краплі води, і по швидкості капілярного всмоктування води.

Таблиця 1.3

Співставлення результатів визначення змочування водою різних видів шкір двома методами

Вид шкіри	Гідрофільність поверхні шкіри	Крайовий кут змочування краплі води
Підкладкова шкіра для верху взуття:	89° 56	96° 30
Наповнена МХ-30	Вода не вбиралася	99 °30
Наповнена ЛА 3%	89° 45	86 °30
Оброблена 0,5% розчином ОП-10, лицьова	85° 05	Крапля води вбиралася за 25 с
З подовженням дослідженням	85° 00	Крапля води вбиралася за 6 с

Як видно з табл. 1.3, між результатами застосування двох методів є значні розбіжності. Величина крайового кута змочування, знайдена першим методом, виявилася більшою, ніж знайдена другим методом для гідрофобної поверхні, і менше для гідрофільної. Таким чином, найбільш об'єктивні результати дає метод, заснований на застосуванні теорії капілярного вбирання [68].

Описаний метод визначення міри змочування володіє і певними недоліками, одним з яких є необхідність додаткових дослідів з бензолом. Другим, більш істотним недоліком є низька точність визначення об'ємного заповнення шкіри водою (по висоті підняття межі просочення смужки шкіри). При такому визначенні не вдається можливим виміряти гідрофільність поверхні з малим змочуванням (при близькому до  $90^\circ$ ), так як на протязі 100-120 с, коли ще дотримується закономірність  $\sqrt{t}$  зразок не встигає увібрати помітну кількість рідини, тому висота підняття границі просочення буде практично близька до 0, і поверхня зразка шкіри виходить гідрофобною. Це добре видно з даних табл. 1.3. Тому даний спосіб визначення швидкості капілярного всмоктування з метою знаходження міри змочування потребує вдосконалення. Це також стало одним із завдань цього дослідження.

### **Висновки до розділу**

Зроблений вище огляд попередніх досліджень мікроструктури шкіри і її вплив на фізичні та експлуатаційні властивості шкіри дозволяє зробити наступні висновки:

1. Складна внутрішня структура натуральних шкір, зумовлена переплетенням колагенових волокон, до теперішнього часу вивчена недостатньо, особливо в області макропор. Зокрема, не досліджений детально характер функції розподілу пор по радіусів у всьому діапазоні

мікро- і макропор; для цього необхідне вдосконалення експериментальної методики.

2. Вплив макроструктури на повітропроникність шкіри досліджено лише з якісної сторони; методи розрахунку повітропроникності для шкіри з певною мікроструктурою в літературі відсутні.

3. Дані за змістом вологи гідратації і капілярної вологи в натуральній шкіри суперечливі і потребують уточнення та доповнення; для цього необхідно в першу чергу розробити просту і надійну методику визначення вологовмісту шкіри.

4. Існує необхідність чіткого об'єктивного визначення показника вологості (намочуваності) шкір на основі зазначеного вище вдосконалення методики визначення вмісту різних видів зв'язаної вологи в шкірі.

5. Необхідні більш детальні дослідження кінетики обводнення і просочення шкіри водою з метою більш точного визначення капілярної вологи і заходи змочування поверхні шкіри водою.

Вирішення всіх цих завдань і склало програму досліджень в даній роботі. Кінцеві цілі дослідження полягають:

– у встановленні кількісних взаємозв'язків між різними показниками властивостей шкіри на основі єдиної структурної моделі, що має привести, в кінцевому рахунку, до встановлення обмеженого числа об'єктивних показників якості готової шкіри;

– у детальному вивченні мікроструктури шкіри і її впливу на різні фізико-механічні та експлуатаційні властивості, що має сприяти розробці прогресивної технології виробництва штучних шкір, які мало відрізняються від натуральних за своїми основними властивостями. Таким чином, результати дослідження, в кінцевому рахунку, повинні сприяти підвищенню якості продукції шкіряного виробництва в країні.

## РОЗДІЛ 2

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ НАТУРАЛЬНОЇ ШКІРИ

#### 2.1. Методика відбору зразків

Метод відбору зразків відповідав цілям і завданням дослідження, головною з яких, як зазначалося вище, було всебічне детальне вивчення мікроструктури натуральної шкіри. Тому зразки шкір відбиралися різного виду дублення та різних топографічних ділянок, на різних стадіях вироблення шкіри. При виявленні впливу ряду технологічних операцій на функцію розподілу пор по радіусах використовувався «метод половини», який успішно застосовується в різних технологічних дослідженнях в шкіряному виробництві. Так, при визначенні функції розподілу  $f(r)$  методом «повітропроникності», у відповідності з відомими положеннями, які наведені в методичній літературі [25], бралися парні проби в місцях, розташованих симетрично щодо лінії хребта на обох сторонах (половинках) шкіри. При цьому спочатку вирізалися зразки значних розмірів –  $8 \times 8$  см<sup>2</sup>, а потім вони розрізалися на ділянки  $4 \times 4$  см<sup>2</sup>. У припущенні, що фізико-хімічні властивості кожної такої дерюжки практично незмінні, використання таких однакових зразків дозволило збільшити надійність експерименту шляхом статистичного усереднення по зразкам, перевірити відтворюваність результатів і визначити усереднені характеристики використовуваних зразків – їх загальну пористість, щільність та ін. При визначенні функції розподілу пор за радіусами методом вдавнення ртуті для відбору зразків використовувався відомий метод асиметричної бахтарми. Кількість взятих зразків в кожному експерименті вибиралося відповідно до методу статистичної обробки експериментальних даних, викладених в п. 4.6.

## 2.2. Методика визначення функції розподілу пор за радіусами

Відповідно до висновків, зроблених в п. 1.3, при визначенні функції  $f(r)$  для шкіри використовувалися три методи: модифікований метод «повітропроникності» [16] для області макропор, метод вдавлювання ртуті [18] для областей мікро- і макропор, а також вперше розроблений метод ступінчатого «продавлювання гасу», коли витрати гасу, який проходить через зразок, визначаються після кожного підвищення тиску в балоні поступово. Потім виконується співставлення результатів, які отримані різними методами. Розглянемо детально методику проведення експерименту і обробку дослідних даних в кожному з цих методів.

### 2.2.1. Метод «повітропроникності»

Схему експериментальної установки для реалізації даного методу представлено на рисунку 2.1. Установка містить балон 7 з манометром М, який заповнений стислим повітрям, крани 1 і 2 для нагнітання повітря в балон і випуску з нього струменя повітря в осередок 4, який служить для

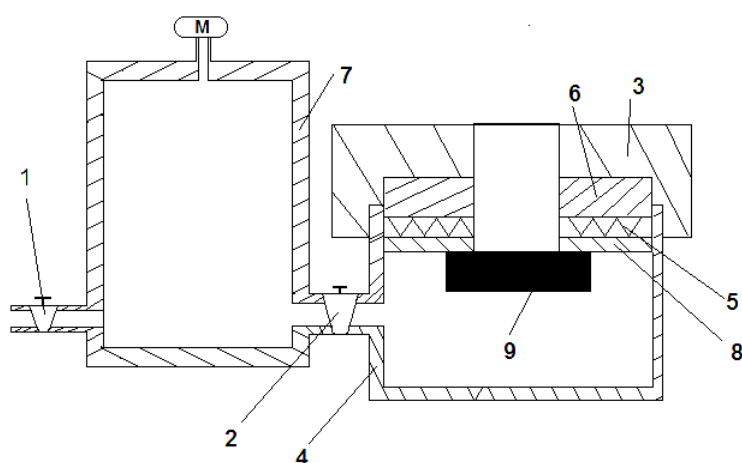


Рис. 2.1. Схема установки для визначення  $f(r)$  шкіри в області макропор: 1 і 2 – крани; 3 – накидна гайка; 4 – комірка; 5 – гумова прокладка; 6 – металеве кільце; 7 – балон; 8 – металева шайба; 9 – зразок шкіри

кріплення досліджуваного пористого зразка 9. Зразок у формі паралелепіпеда наклеюється клеєм на алюмінієву шайбу 8, з отвором діаметра 5 мм з таким розрахунком, щоб повністю перекрити отвір; перед випробуванням зразок підсушується протягом 3-5 хвилин. Шайба кріпиться в осередку за допомогою

металевого кільця 6 і накидної гайки 3; ущільнення створюється гумовою прокладкою 5. Джерелом підвищеного компенсуючого тиску служить металевий балон, в якому створюється надмірний тиск, що час від часу вимірюється за манометром М за допомогою секундоміра.

Для установки, що використовувалась в експериментах дослідження,  $K_{уст} = 1,25 \cdot 10^{-9} [м^2 \cdot с / \sqrt{Па}]$ .

Для знаходження площі фільтруючих пор даним методом використовують такі теоретичні міркування.

Експериментально визначається кінетика тиску  $P(\tau)$  в балоні, який використовується для витіснення рідини у разі проходження стислого повітря через зразок, пори якого заповнені інертною рідиною. За експериментальною залежністю  $P(\tau)$  можна визначити площу фільтруючих пор із радіусами ( $r$ ) у вузькому інтервалі значень  $\Delta r = r_2 - r_1$ . Для цієї мети застосуємо до процесу спливання повітря з балона (при тиску, що не дуже сильно відрізняється від атмосферного) відоме рівняння Бернуллі у такому вигляді:

$$\frac{\rho_{\text{б}} v_{\text{б}}^2}{2} + P_{\text{б}} = \frac{\rho_{\text{н}} v_{\text{н}}^2}{2} + P_{\text{н}}, \quad (2.1)$$

де  $\rho_{\text{б}}$ ,  $\rho_{\text{н}}$  – густина повітря всередині балона і зовні відповідно, кг/м<sup>3</sup>;  $v$  – швидкість його руху, м/с;  $P_{\text{б}}$ ,  $P_{\text{н}}$  – тиск у потоці повітря всередині і зовні балона відповідно, Па; індекс «б» відноситься до течії повітря в балоні, індекс «н» – до течії зовні балону.

За великого об'єму балона

$$v_{\text{б}} \ll v_{\text{н}}, \quad (2.2)$$

тоді з (2.2) слідує

$$v_{\text{н}} = \sqrt{\frac{2(P_{\text{б}} - P_{\text{н}})}{\rho_{\text{н}}}}. \quad (2.3)$$

Зміну маси ( $dm$ ) повітря в балоні в результаті спливання за час  $d\tau$  можна виразити формулою:

$$dm = -\rho_n v_n S_{om} d\tau, \quad (2.4)$$

де  $S_{om}$  – площа отвору в шайбі на яку наклеюється зразок, м<sup>2</sup>.

Виходячи з рівняння Менделєєва-Клапейрона,

$$dP_{\bar{o}} = \frac{R \cdot T}{V \cdot M} dm, \quad (2.5)$$

де  $R = 8,31$  Дж/моль·К – універсальна газова стала;  $T$  – температура повітря, К;  $V$  – об'єм повітря, м<sup>3</sup>;  $M = 29$  кг/моль – молекулярна маса повітря.

Із формул (2.4) і (2.5) слідує таке:

$$dP_{\bar{o}} = -\frac{RT}{VM} \rho_n S_{om} v_n d\tau, \quad (2.6)$$

або

$$dP_{\bar{o}} = -C \sqrt{(P_{\bar{o}} - P_n)} \cdot d\tau, \quad (2.7)$$

де

$$C = \frac{\sqrt{2\rho_n R \cdot T}}{V \cdot M} S_{om}. \quad (2.8)$$

Інтегруючи диференціальне рівняння (2.7), отримаємо

$$\sqrt{P_{\sigma} - P_{\pi}} = -\frac{C}{2}\tau + const; \quad (2.9)$$

Константа визначається із початкових умов. Якщо манометр показує надлишковий тиск у балоні, тоді

$$P = P_{\sigma} - P_{\pi}, \quad (2.10)$$

і, замість (2.9), матимемо

$$\sqrt{P} = -\frac{C}{2}\tau + const. \quad (2.11)$$

Нарешті, приймаючи початкові умови у вигляді

$$P(\tau = 0) = P_0, \quad (2.12)$$

тоді замість (2.11) отримаємо

$$\sqrt{P} = -\frac{C}{2}\tau + \sqrt{P_0}. \quad (2.13)$$

Таким чином, залежність  $\sqrt{P} = f(\tau)$  є лінійною. Кутовий коефіцієнт (нахил) цієї прямої пропорційний площі отвору або площі фільтруючих пор однакового радіусу, оскільки у формулу (2.8) входять всі постійні величини, за винятком  $S_{om}$ . Якщо отвір у балоні закрити пористим зразком із різними радіусами пор, то залежність матиме вид кривої лінії. Обираючи на графіку інтервали тиску  $\Delta(\sqrt{P}) = \sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}$ , що відповідають інтервалам радіусів  $\Delta r = r_1 - r_2$ , тобто, графічно диференціюючи залежність  $\sqrt{P} = f(\tau)$ , можна за



відношенням  $\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2} / \tau_1 - \tau_2$  визначити площу  $\Delta S$ , зайняту порами у відповідних вузьких інтервалах радіусів пор  $\Delta r = r_1 - r_2$ . При цьому значення  $r_1$  і  $r_2$  визначають за формулою Лапласа:

$$P = \frac{2\alpha}{R} \quad (2.14)$$

Таким методом можна визначити як дискретні значення радіусів пор, так і побудувати функцію їх розподілу в інтервалі радіусів пор  $r_{\min} \leq r \leq r_{\max}$ .

Такий підхід дозволяє визначити ДФР, спрогнозувати конструкцію установки для її визначення, в якій тиск здатний змінюватися від величини  $P_0$  для визначення радіусу найкрупнішої пори до  $P_{\max}$ , необхідного для витіснення рідини з пори з радіусом  $r = r_{\min}$ , а також контролювати дисперсність продуктів у технологічному потоці та в процесі їх зберігання.

Для знаходження  $\Delta S$ , у разі практичної реалізації даного методу, використовується формула:

$$\Delta S = K_{уст} \frac{\Delta \sqrt{P}}{\Delta \tau}, \quad (2.15)$$

де  $K_{уст}$  – стала установки ( $\text{м}^2 \cdot \text{с} / \sqrt{\text{Па}}$ ).

Значення  $K_{уст}$  може бути визначене за кутом нахилу прямої шляхом побудови даної залежності для шайби з отвором, що калібрується, діаметром 2 мм. Практична реалізація, отриманих у результаті теоретичного обґрунтування методології досліджень, що базуються на об'єктивних фізичних законах, дозволяє здійснювати контроль якості продуктів і їх експертизу з отриманням об'єктивних фізичних величин, що мають тісний кореляційний зв'язок з якістю продукту.

Вибираючи інтервали тисків  $\Delta(\sqrt{P}) = \sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}$ , відповідні інтервалам радіусів  $\Delta r = r_2 - r_1$  на графіку  $\sqrt{P}(t)$ , можна по відношенню  $\frac{\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}}{t_2 - t_1}$

визначити частку площ  $\Delta S$ , зайнятих порами з радіусами від  $r_2$  до  $r_1$ . Зокрема, при  $V = 2,7$  л,  $P_0 = 3,5$  атм,  $T = 293$  (20°C) робоча формула для визначення  $\Delta S$  набуває вигляду :

$$\Delta S = 14 \frac{\Delta(\sqrt{P})}{\Delta t}, \quad (2.16)$$

де  $P$  вимірюється у кгс/см<sup>2</sup>;  $S$  – у мм<sup>2</sup>.

Сума всіх знайдених таким шляхом величин  $\Delta S$  дає загальну площу  $S_p$  в області макропор, що вносить визначальний внесок у проникність шкіри. Величини  $f(r) = \frac{\Delta S}{S_p \Delta r}$  визначають середнє значення функції розподілу пор за радіусами в цій області. При досить малих  $\Delta r$  значення  $f(r)$  близькі до «істинних» значень диференціальної функції розподілення (ДФР).

При відборі зразків використовували «метод половинок» [75]. Для дослідження були взяті зразки готової шкіри для низу взуття різних топографічних ділянок. Хромсінтановорослинного дублення (дуб – 40%, верба – 20%, квебрахо – 10% , СЛ<sub>2</sub> – 20%, НК – 10%, Сг<sub>2</sub>О<sub>3</sub> – 0,8%) і чисто сінтанового (СНС – 80%, ФБ<sub>2</sub> – 20%) видів дублення. Із кожної напівшкіри вирізали по три види зразків: із поли, воротка і огузка. Зразки, вирізані з лівих напівшкір, містилися в ексікатор з водою, з якого потім відкачувалося повітря до тиску 10-20 мм рт. ст. Заповнення пор водою під вакуумом дозволяло закінчити цей процес за 15-20 хв. За цей час водовимивні солі не встигали розчинитися, а зразки – помітно набухали; таким чином, мікроструктура зразків залишалася практично незмінною після зволоження. Зразки, вирізані з правих півшкір, містилися в кюветі з водою, де вони перебували до повного зволоження (24 години), при цьому відбувалося значне набрякання.

Зволожені зразки поміщалися між двома виступами металевих фланців і щільно затискалися за допомогою 6 болтів, що дозволяло практично

виключити витік повітря між поверхнею шкіри і виступами фланців при високому тиску повітря (шкіра відіграла роль ущільнення). Всі зразки шкіри розташовувалися лицьовою стороною до балона Б. Після закріплення зразка кран 1 закривався і в балон нагніталось повітря до тиску  $P = 3,5$  кгс/см<sup>2</sup>; протягом деякого часу проводилася перевірка на відсутність витоку повітря. Потім одночасно з відкриттям крана 2 включали секундомір і фіксували показання манометра через певні проміжки часу. Отримана залежність піддавалася графічній обробці, як було описано вище.

### 2.2.2. Метод вдавнення ртуті

Характеристики пористої структури харчових продуктів в області макропор ( $r > 0,1$  мкм) вивчені до теперішнього часу явно недостатньо, головним чином через відсутність надійних методів визначення  $f(r)$  у вказаній області. Найбільш поширеним методом дослідження структури пористих сорбентів у широкому діапазоні радіусів пор є давно відомий і апробований метод втискування ртуті, заснований на вимірюванні об'єму ртуті, що не змочує стінки пор і заповнює пори за різного гідростатичного тиску. Кожному значенню тиску ( $P$ ) відповідає деякий мінімальний радіус ( $r$ ) заповнених пор відповідно до відомого рівняння Лапласа (2.14).

На цій підставі можна визначати радіуси пор, в які проникає ртуть під час ступінчастого підвищення тиску. Після визначення кількості ртуті, що заповнює пори з радіусами  $r$  (в області макропор), можна розрахувати диференціальну функцію розподілу  $f(r)$ . На рис. 2.2 представлений типовий апарат для визначення диференціальної пористості методом втискування ртуті. Він складається з камери  $F$  для зразка і насосного механізму  $A$  для нагнітання ртуті [203].

Експериментальний пристрій для здійснення цього методу визначення диференціальної функції розподілу (ДФР) пор за радіусами схематично представлено на рис. 2.2. Вимірюють внутрішній об'єм камери  $F$  за допомогою насоса, що калібрується  $A$  і сталевих зміряних заготовок. Потім поміщають зразок в камеру  $F$  і закривають кришку. Якщо в камері атмосферний тиск, то рівень ртуті встановлюється біля нижньої контрольної позначки оглядового вікна  $E$ , і реєструється відлік значень насоса. Потім включається вакуумний насос  $L$  і досягається вакуум менше 0,1 м рт. ст., що відлічується на закритому рукаві манометра  $I$ . Ртуть відкачується назад в

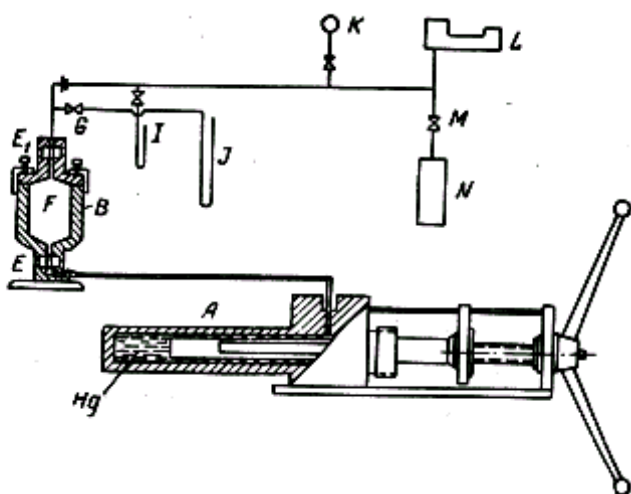


Рис. 2.2. Установка для визначення ДФР методом вдавлювання ртуті

насос  $A$  під час повного видалення повітря на лінії нагнітання. Потім ртуть піднімається насосом до верхньої контрольної позначки у верхній частині вікна  $E$ , і реєструється відлік значень насоса. Зразок тепер готовий до нагнітання ртуті. Вакуумний насос від'єднується, і відкривається кран  $G$ , який пропускає ртуть в манометр  $J$ , який повинен показувати тиск біля 10 см. Ртуть знову підганяється до контрольної позначки у верхньому вікні, і її залишають у такому положенні, поки не зареєструють подальше падіння.

Процедура регулювання тиску і об'єму повторюється, поки не буде досягнуто атмосферний тиск, причому для контролю застосовують манометр  $J$ . Кран  $G$  і крани, що сполучають манометр і вакуумний насос зі системою, закриваються, кран же на шляху до манометра  $K$  відкривається і азот з резервуару  $N$  під тиском проходить в систему через кран  $M$ . Це дозволяє нагнітати більше ртуті в зразок. Відлік нагнітальних об'ємів беруться за різного тиску, причому в кожному випадку витримують час, для

того, щоб ртуть увійшла в пори.

Особливістю даного методу є те, що ртуть не змочує харчові продукти, і, отже, під час визначення  $f(r)$  цим методом необхідно прикладати до зразків вельми значний тиск (близько декількох десятків атмосфер). Тому до більшості зразків даний метод безпосередньо застосувати не можна через неминуче руйнування структури зразка продукту. Проте, цей метод застосовується для вивчення характеристик пористої структури деяких непродовольчих товарів, зокрема, штучної та натуральної шкіри, а інколи сухарних плит і здобних сухарів [183].

Було показано, що найчастіше зустрічаються пори розмірами від  $50 \cdot 10^{-10}$  м до  $70 \cdot 10^{-10}$ . Перевагою методу є охоплення широкого діапазону радіусів пор – приблизно від  $3 \cdot 10^{-9}$  м до  $10 \cdot 10^{-9}$  м (тобто цей метод в принципі придатний і в області мікропор за достатньої міцності досліджуваного об'єкта). Проте точність методу порівняно невисока – приблизно 15%, і область його застосування як до непродовольчих товарів, так і до харчових продуктів є вельми вузькою.

Гумова шайба повинна щільно входити в циліндр, щоб зробити ущільнення і при низькому тиску, так як в протилежному випадку ртуть при цих умовах буде підніматися між циліндром (або штоком) і гумовою шайбою. Практика показала, що при тисках до 50 атм краще використовувати не одну, а кілька більш тонких гумових шайб, що краще забезпечує ущільнення і при низькому тиску.

Відбір зразків здійснювався за методом асиметричної бахтарми. Перед випробуванням зразки квадратної форми  $4 \times 4$  см<sup>2</sup> висушувались до мінімальної ваги; загальна пористість визначалася загальноприйнятим методом [75]. Для дослідження були взяті зразки жорстких шкір хромрослинного і сінтанового видів дублення. Хімічний склад типових зразків змішаного виду дублення, а також їхні коефіцієнти дубності, двогодинну вологоємність і питому вагу наведено в табл.2.1.

При підвищенні тиску на опорну втулку ртуть заповнює все дрібніші пори, радіус яких визначається формулою Лапласа. При проведенні

експерименту тиск підвищувався поступово на  $\Delta P = P_2 - P_1$  за допомогою гідравлічного преса (завод № 2, «Фізприбор»), що розвиває тиск до 150 кгс на 26,4 см<sup>2</sup>, тобто до 5,6 кгс / см<sup>2</sup>.

Таблиця 2.1

Хімічний склад типових зразків шкіри змішаного виду дублення

Хімічний	Топографічна ділянка натуральної шкіри		
	Чепрак	комірець	Пола
Волога	14,4	15,2	41,7
Жир	3,5	3	4,8
Загальні Вимивні	12,1	10,4	12,0
Неорганічні вимивні	4,4	2,4	4
Органічні Вимивні	7,7	8	8
Зола	5,2	5,5	6,1
Окис хрому	1,0	1,1	1,2
Хлоркалієва витяжка	4,0	4,1	4,0
Голина речовина	52	51,7	50,6
Дубильні зв'язані	31,5	31,8	30,5
Коефіцієнт дубності	60,5	61,5	60,3
Вологоємність 2-х годинна	60	–	–
Питома вага, м <sup>3</sup>	1,03	0,99	1,02

Після досягнення кожного певного значення тиску зразки витримувалися 5-10 хвилин при цьому тиску, щоб ртуть встигала заповнити нову групу дрібніших капілярів. Після кожного витримання зразки витягали з циліндра і зважували на аналітичних терезах для визначення приросту ртуті  $\Delta M = M_2 - M_1$ , тобто різниці між масами ртуті в порах при тиску  $P_2$  і  $P_1$ . Тоді об'єм пор, заповнених ртуттю при черговій «сходінці» підвищення тиску  $P$ , визначається за формулою:

$$\Delta V = \frac{\Delta M}{\rho} \quad (2.17)$$

де  $\rho$  – густина ртуті.

Відповідний цьому об'єму інтервал радіусів пор обчислюється за формулою (2.11), причому для ртуті  $\theta = 140$  і  $\sigma = 500$  дин/см = 0,5 н/м. З цього можна побудувати диференціальну функцію розподілу пор за радіусами  $f(r)$ .

### 2.2.3. Мікроскопічний метод.

Розрізняють два методи мікроскопічного аналізу дисперсності частинок: метод вибіркового і суцільного підрахунків [18]. Перший відрізняється від другого тим, що під час методу вибіркового підрахунку не вимагається визначення об'єму, оскільки він дає відносні об'єми окремих фракцій частинок. Метод суцільного підрахунку полягає у вимірюванні величини частинок за допомогою квадратно-сітчастого або лінійного окулярного мікрометра. Ціна поділок окулярного мікрометра встановлюється для даного збільшення мікроскопа за допомогою об'єкт-мікрометра і розраховується за наступною формулою

$$I_{ш} = \frac{n_m \cdot I_m}{n_c}, \quad (2.18)$$

де  $I_{ш}$  – ціна поділки окулярної шкали, мкм;  $n_m$  – число поділок об'єкт-мікрометра;  $I_m$  – ціна поділки об'єкт-мікрометра, мкм;  $n_c$  – число поділок окулярної сітки.

У разі використання методу суцільного підрахунку робиться підрахунок всієї кількості частинок кожної фракції у полі зору мікроскопа. Потім розраховують об'ємні або вагові співвідношення окремих фракцій частинок. Об'єм кожної частинки підраховується за формулою об'єму кулі,

куба або призми – залежно від того, до якого геометричного тіла за своєю формою підходить частинка даної речовини. Потім об'єми окремих частинок підсумовуються в межах даної фракції.

Щоб добитися об'єктивної оцінки дисперсності частинок в рідкому або твердому дисперсному середовищі (наприклад, шоколадних або помадних мас), необхідно провести велике число вимірювань для одного і того ж зразка, оскільки збіжність між паралельними визначеннями залежить від багатьох причин: навичок вимірювань, уміння приготувати однорідну суспензію помади та ін.

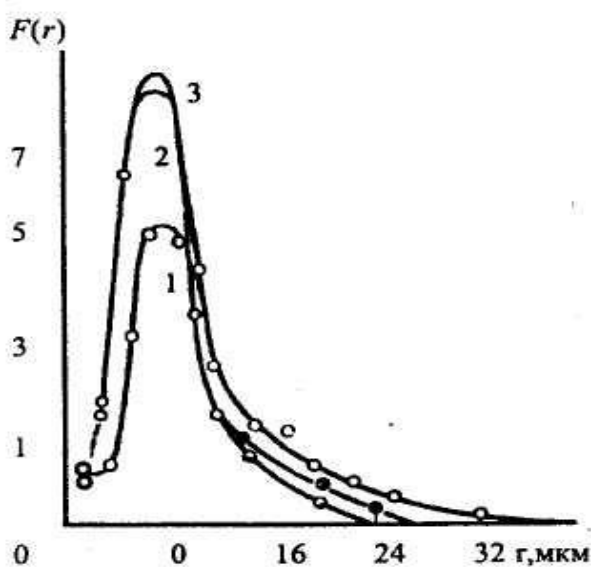


Рис. 2.3. Криві ДФР помади, коефіцієнт насичення сиропу:

1, 2, 3 – 1,85; 2,16; 2,70 відповідно

виготовлену з точністю до 0,1 мм. На аналітичних вагах зважити наочне скло з пластиною, потім на неї нанести тонкий шар однорідної суспензії помади в зневодненому гліцерині та негайно визначити масу. Пластинку покрити покривним склом, краї змастити вазеліновим маслом, щоб перешкоджати поглинанню вологи гліцерином, і помістити під об'єktiv мікроскопа для візуального спостереження.

Можна провести фотографування приготованих препаратів за допомогою мікроскопа МБІ-6, і на знімку отримати зображення кристалів на сітці з відомою ціною поділки, що значно полегшує підрахунок кількості їх

Результати визначень зручно зображати у вигляді кривих сумарного об'ємного виходу окремих фракцій кристалів (рис. 2.3). Кількість дрібних частинок може бути більше, ніж великих, але їх загальна маса може виявитися набагато меншою. Щоб зробити підрахунки кристалів у мазанні та визначити їх кількість в 100 г помади, необхідно знати не лише масу помади в мазанні, але і величину поверхні дослідження. Для цього до наочного скла можна приклеїти скляну пластинку площею 1 см<sup>2</sup>,



за фракціями. Визначивши середню кількість кристалів  $N_m$  на фотографії (з 5 знімків) і знаючи величину поверхні, на яку було нанесено суспензію помади  $F$ , а також величину поверхні, з якою отримана фотографія  $F_1$ , кількість кристалів у мазку можна підрахувати за такою формулою:

$$N_m = \frac{nF}{F_1}. \quad (2.19)$$

За відомої маси помади в мазку кількість кристалів у 100 г помади буде дорівнювати:

$$N = \frac{N_m \cdot 100}{G}, \quad (2.20)$$

де  $G$  – маса помади в мазку, г.

Аналогічним чином підраховується кількість кристалів за фракціями і знаходиться їх відсоткове співвідношення в помаді.

Аналіз існуючих методів дослідження пористості свідчить, що вони розроблялися з погляду не загальних фізичних властивостей фізичних тіл, до яких відносяться більшість пористих харчових продуктів, а з урахуванням їх характерних, таких, що відносяться до даного виду продукту, властивостей. А тому розглянуті методи дослідження пористої структури не охоплюють більшість пористих продуктів, що, кінець кінцем, не дозволяє створити узагальнену методологію експертизи харчових продуктів і стримує розвиток харчових технологій.

Встановлено, що більшість продуктів є пористі тіла, що містять вологу в різних формах зв'язку, що багато в чому визначає структурно-механічні властивості і консистенцію харчових продуктів. Доведено, що пористість визначає якість низки харчових, у тому числі хлібобулочних, комбінованих і продуктів із пінною структурою. Показано, що контроль пористої структури дозволяє прогнозувати якість харчових продуктів і управляти показниками якості готових продуктів шляхом цілеспрямованого технологічного регулювання параметрів технологічного потоку. Цілеспрямоване введення в

рецептуру певних добавок дало можливість створити комбіновані харчові продукти із заданою пористістю, а отже, і прогнозованими споживчими властивостями.

Доведено, що для об'єктивної інформації про якість харчових продуктів необхідна, разом із загальною пористістю, інформація про функцію розподілу пор за радіусами (диференціальну пористість). Для вдосконалення технологій і визначення умов зберігання продуктів харчування інформація про загальну пористість і ДФР пор має ключове значення. Доведена доцільність поділу пор (капілярів) у харчових продуктах на мікро- і макропори (з радіусами менше і більше 0,1 мкм, відповідно) і роздільного вивчення вказаних характеристик для цих видів пор.

Проаналізовані існуючі методи дослідження загальної та диференціальної пористості харчових продуктів. Показано під час проведення експертизи, що загальна пористість продуктів, яка визначається з використанням відомих стандартних методів, наприклад, методом об'ємного просочення продукту інертною рідиною, у низці випадків не дає надійних результатів зважаючи на невизначеність значення густини продукту. Диференціальна пористість у області мікропор надійно визначається методом математичної обробки експериментальних ізотерм сорбції-десорбції водяної пари на відкритій поверхні продукту при знятті ізотерм характеризується тривалістю досягнення рівноважного вмісту продукту, одночасно не забезпечує аналітичного вигляду для ДФР. Встановлено, що для визначення диференціальної пористості харчових продуктів у області макропор надійні методи до теперішнього часу були відсутні; найбільш поширений у техніці метод втискування ртуті для більшості харчових продуктів не придатний, зважаючи на недостатню міцність їх структури. Тому виникає необхідність розробки більш універсального методу, застосування якого не порушує досліджувану структуру продукту.

Викладені міркування щодо вибору загальної методології дослідження пористої структури харчових продуктів. Зважаючи на її велику складність застосування чітких теоретичних підходів і методів дослідження на «мікроскопічному» (молекулярному) рівні представляється

неперспективним. Тому переважне застосування феноменологічних або «макроскопічних» методів опису властивостей продуктів і їх технологічних змін. Перераховані основні групи існуючих феноменологічних методів дослідження і вказана можливість їх застосування для цілей справжньої роботи.

Сформульовано концепцію, цілі та завдання дослідження. Підтверджено, що введення нових показників якості харчових продуктів і розробка методів їх визначення, що характеризують їх дисперсність (пористу структуру), дозволяє істотно підвищити рівень експертизи гетерогенних харчових продуктів із капілярно-пористою структурою під час оцінки їх якості, і оптимізувати деякі параметри технологічного процесу і умов зберігання.

#### **2.2.4. Метод продавлювання гасу**

Зазначені вище недоліки, властиві описаним вище методам, зумовили доцільність розробки нового методу визначення функції  $f(r)$  для шкіри – метод «продавлювання гасу» при ступінчастому підвищенні тиску, що не приводить до зміни природної структури натуральної шкіри в процесі експерименту.

Натуральна шкіра є колоїдним капілярно-пористим тілом, тобто має розвинену пористу структуру, а основна складова шкіри – колаген – гідрофільні властивості. Ці особливості побудови натуральної шкіри і зумовлюють її унікальні властивості: високу паропроникність, гігроскопічність, гідрофільність складових шкіри. В процесі виготовлення шкіри відбуваються зміни складу та структури у сировині, внаслідок введення в структуру напівфабрикату хімічних речовин, які взаємодіють з колагеном або дермою, надаючи шкірі необхідних властивостей. Змінює пористу структуру напівфабрикату також просочення шкір водними дисперсіями полімерів, які використовуються на багатьох шкірзаводах [1; 2].

У зв'язку з цим виникає потреба в контролюванні основних технологічних операцій, зокрема при використанні різних полімерних наповнювачів (гідрофільних або гідрофобних [3; 4]), які суттєво змінюють пористу структуру шкіри. Наприклад, з метою підвищення водостійкості і опору шкір стиранню використовують синтетичний каучук і латекси – дисперсії полімерів у воді, одержані в результаті емульсійної полімеризації. Поява на ринку взуттєвих матеріалів значної кількості штучних шкір (галантерейних, оббивних, підкладкових) потребує також вивчення їх пористої будови. За будовою і структурою штучні шкіри можуть бути пористими, монолітними та пористо-монолітними, одно- і багатошаровими, безосновними і на волокнистій основі та ін.

Сучасні штучні шкіри – це широкий круг багатокомпонентних полімерних матеріалів різного призначення, призначених як заповнити дефіцит натуральної сировини і перед усім натуральної шкіри, так і представити відносно дешеві матеріали для різного використання, не рідко з унікальними і специфічними властивостями. Одним із найбільш перспективних полімерів для виготовлення штучної шкіри є поліуретан (ПУ). Шкіра із ПУ у 1,5-2 рази легше від шкіри із полівінілхлориду (ПВХ) і разом з тим володіє кращими органолептичними властивостями. Головна її перевага – в можливості утворювати наскрізні пори. Це особливість дозволяє шкірі на основі ПУ «дихати», pojawiaються нові гігієнічні показники, такі як повітропроникність, паропроникність, гігроскопічність. Шкіра на основі ПВХ не має таких переваг, тому що пори у неї замкнуті.

Метою роботи є розробка методу визначення диференціальної функції розподілу (ДФР) пор за радіусами у натуральних та штучних шкірах. Якщо врахувати, що при змочуванні в капілярі утворюється вгнутий меніск, то тиск рідини в капілярі буде нижчим від тиску повітря, що її торкається, на величину  $P$ :

$$P = \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.21)$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг гасу (0,025 Н/м).

Тому для компенсації цього від'ємного тиску, рідина буде підніматися по капіляру на відповідну висоту до тих пір, доки сила тяжіння стовпчика рідини не урівноважить недолік у тиску (просочення пористих тіл). Відповідно, якщо пористе тіло просочити інертною рідиною (щоб виключити набрякання), а потім спробувати її виштовхнути з капіляра, то нам для цього необхідно прикласти зовнішній тиск, який підраховується за формулою (2.13). Із формули видно, що чим менший радіус пор, тим більший зовнішній тиск необхідно прикладати для виштовхування рідини. Джерелом підвищеного тиску може бути металевий балон в якому створюється надлишковий тиск.

Нами розроблений метод дослідження макропористої структури шкіри, який заснований на продавлюванні повітря через зразок шкіри, пори якого попередньо заповнені інертною рідиною-гасом (метод «повітропроникності») [5]. Недоліком цього способу визначення диференціальної пористості шкіри є значна похибка (особливо за граничних тисків) під час експериментального визначення кінетики тиску  $\sqrt{P} = f(\tau)$ . Особливо, якщо шкіра має значну загальну пористість: 0,5-0,7. Якщо розглядати шкіри, що використовуються на практиці для верху взуття або для одягу, то якраз вони і мають такі значення пористості, а це створює умови для швидкого зниження тиску повітря, яке витискає гас із пор шкіри, і призводить до збільшення похибки вимірів експериментальної залежності  $\sqrt{P} = f(\tau)$ .

Для зменшення похибки, яка виникає під час експериментального визначення кінетики тиску  $P = f(\tau)$ , було створено новий пристрій, в якому продавлюють через зразок не повітря, як в [5], а саму інертну рідину – гас, поступово збільшуючи тиск до  $5 \cdot 10^5$  Па, при цьому тиску рідина виштовхується із всіх макропор. Таким чином, основою винаходу є те, що через зразок, ступінчато підвищуючи тиск, продавлюють інертну рідину

(гас), під час сталого тиску визначають витрати рідини через пори зразка, за значеннями яких визначають число пор  $\Delta n$ , які знаходяться в довільному інтервалі радіусів пор  $\Delta r$ , і за числом пор розраховують диференціальну функцію розподілу пор за радіусами у вигляді:

$$F(r) = \frac{\Delta n}{n\Delta r}, \quad (2.22)$$

де  $n = \sum_{i=1}^n \Delta n_i$  – число всіх фільтруючих пор, які задіяні під час проходження інертної рідини через зразок.

Практично у нашому випадку тиск зростає поступово і ступінчато після кожного виміру об'єму рідини, відпадає необхідність графічного диференціювання експериментальної залежності  $\sqrt{P} = f(\tau)$ , як це ми робимо при використанні методу «повітропроникності». При цьому можна знехтувати методичними помилками. Тобто, точність вимірів залежності  $P = f(\tau)$  визначається виключно точністю приладів, що використовуються для вимірювання тиску (манометр) та часу (секундомір).

Схему установки для визначення диференціальної пористості шкіри зображено на рис. 2.4. Зразок шкіри 1 розміщують проміж виступів

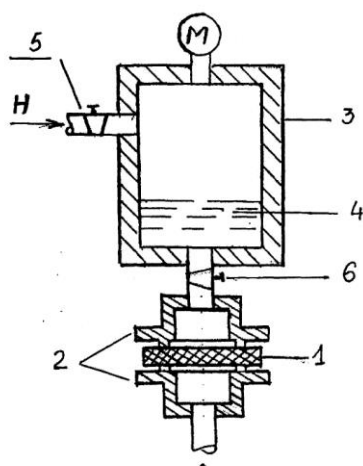


Рис. 2.4. Пристрій для вимірювання ДФР шкіри

металевих фланців 2 і затискують трьома гвинтами, для запобігання просочування гасу назовні. У балон 3 наливають гас 4 через кран 5 при закритому крані 6. Після цього до крану 5 під'єднують компресор, що забезпечує ступінчате збільшення тиску в балоні (або використовують для цієї мети

насос). Під час кожного підвищення тиску визначають кількість гасу, що просочився через зразок при відкритому крані б, за однакові проміжки часу. Витрати гасу визначають шляхом зважування на аналітичних терезах склянки з гасом.

Обробка експериментальних даних проводилася в такий спосіб. Кожному значенню  $P_0$  відповідає мінімальний радіус фільтруючих пор відповідно до формули (2.12), в якій слід покласти для гасу:  $G = 0,025$  Н/м,  $\cos\alpha = 1$ . При ступінчастому підвищенні тиску гасу він проходить крізь все більш дрібні пори, і витрата гасу відповідно зростає. Витрата гасу через одиночний капіляр радіуса  $r$  при в'язкому перебігу визначається формулою Пуазейля:

$$V_0 = \frac{\pi r^4}{8\eta d} \Delta P \tau, \quad (2.23)$$

де  $\Delta P$  – перепад тиску на обох поверхнях шкіри (одиночного капіляра);  $d$  – товщина шкіри (довжина капіляра);  $\eta$  – коефіцієнт в'язкості гасу;  $\tau$  – час течії гасу;  $\pi$  – число 3,14.

Тоді витрати гасу через фільтруючі пори шкіри в інтервалі радіусів пор  $\Delta r = r_1 - r_2$  можна виразити за формулою

$$\Delta V = V_2 - V_1 \frac{P_2}{P_1}, \quad (2.24)$$

де  $V_1$  – витрати гасу при тисках  $P_1$ ;  $V_2$  – витрати гасу при тисках  $P_2$ ;  $P_1$  – тиск, що відповідає радіусу пор  $r_1$  за формулою (2.16);  $P_2$  – тиск, що відповідає радіусу пор  $r_2$  за формулою (2.16).

Тепер підраховують число пор  $\Delta n$  за формулою (2.16), які знаходяться в інтервалі радіусів пор  $\Delta r$  і визначають  $r_{сер}$ :

$$\Delta n = \frac{\Delta V}{V_0}. \quad (2.25)$$

Сума всіх значень  $\Delta n$ , які ми одержали під час ступінчатого збільшення тиску дає нам загальне число фільтруючих пор  $n = \sum n_i$ .

За одержаними результатами можна побудувати диференціальну функцію розподілу числа пор  $\Delta n$  за радіусами у вигляді:

$$F(r) = \frac{\Delta n}{n\Delta r}. \quad (2.26)$$

Очевидно, що таке визначення ДФР відрізняється від визначення, яке ми давали раніше для поверхневої диференціальної функції розподілу пор за радіусами  $f_s(r)$ , а тому необхідно вяснити сенс введення функції  $F(r)$  і її зв'язок з раніше визначеною функцією  $f_s(r)$ .

Введення диференціальної функції розподілу у вигляді (2.18) є цікавим, зокрема для розробки технології виготовлення штучних шкір, оскільки ця функція, на відміну від  $f(r)$ , яка використовується в методиках раніше, безпосередньо вказує на кількість пор, які знаходяться в тому чи іншому інтервалі радіусів пор. А побудова цієї функції у графічному вигляді дозволяє легко визначати відсоток пор, які знаходяться в довільному інтервалі радіусів пор, так як ця функція підкоряється умовам нормування:

$$\int F(r)dr = 1. \quad (2.27)$$

Розроблено методику визначення диференціальної функції розподілу (ДФР) пор за радіусами в натуральних та штучних шкірах, яка дозволяє знизити похибку при вимірюванні їх дисперсності. Новий метод може використовуватися як для контролю технологічних операцій при виробництві шкір, так і для порівняння натуральної та штучної шкіри за гігієнічними показниками та пористою будовою.



Розглянемо результати визначення диференціальної функції розподілу числа пор за радіусами  $F(r)$  наведеним вище методом. Результати дослідження пористої структури натуральних шкір різного виду дублення наведено нижче в таблиці 2.2.

Зразок хромової шкіри використовувався після барабанного фарбування, тому що різного виду покриття можуть суттєво видозмінитиДФР.

Аналіз одержаних результатів показує, що в шкірах комбінованого дублення превалюють пори великого розміру: 0,635-0,500 мкм, тоді як у шкір синтанного (синтетичного) та хромового дублення превалюють дрібні пори з радіусами 0,215-0,295 мкм.

Потім можна обчислити число пор  $\Delta n$ , що припадають на інтервал радіусів  $\Delta r$ , за формулою:

$$\Delta n = \frac{\Delta V}{V_r} \quad (2.28)$$

Таблиця 2.2

Дослідження пористої структури натуральної шкіри

Тиск, $10^5$ , Па	Радіус пор, мкм	Середній радіус пор, мкм	ДФР, Синтанне дублення, мкм <sup>-1</sup>	ДФР, Комбіноване дублення, мкм <sup>-1</sup>	ДФР, Хромове дублення, мкм <sup>-1</sup>
0,50	1,000	-	-	-	-
0,70	0,715	0,857	-	-	-
0,90	0,555	0,635	-	0,285	0,067
1,10	0,456	0,500	0,014	0,160	0,038
1,28	0,391	0,429	0,530	0,100	0,270
1,62	0,309	0,350	2,050	0,100	1,920
1,91	0,262	0,295	6,900	0,063	3,050
2,25	0,223	0,243	2,200	0,044	13,000
2,43	0,206	0,215	22,000	0,032	13,700

Сума всіх обчислених значень  $\Delta n$  дає загальне число фільтруючих пор  $n$ . За отриманими даними можна побудувати диференціальну функцію розподілу пор за радіусами у вигляді (2.26).

Очевидно, що з огляду на відмінності такого визначення від (1.5) необхідно з'ясувати сенс введення функції  $F(r)$  і її зв'язок з раніше введеною функцією  $f(r)$ .

Введення функції розподілу  $F(r)$  становить інтерес, зокрема, для розробки технології виготовлення штучних шкір, так як ця функція, на відміну від  $f(r)$ , безпосередньо вказує число пор, що припадають на той чи інший інтервал радіусів. Визначення  $F(r)$  у вигляді (2.18) може виявитися корисним і при вирішенні інших теоретичних завдань.

Взаємозв'язок функцій  $F(r)$  і  $f(r)$  легко встановити таким чином. В рамках «капілярної» моделі, тобто для циліндричних капілярів круглого перетину, число капілярів  $dn$  з радіусами в інтервалі  $(r, r + dr)$  можна виразити таким чином:

$$dn = \frac{dS}{\pi r^2} = \frac{dS}{S_p} * \frac{S_p}{\pi r^2} = \frac{S_p}{\pi r^2} f(r) dr. \quad (2.29)$$

Умови нормування (1.2), очевидно, справедливі і для функції  $F(r)$ :

$$\int_{r_{max}}^{r_{min}} F(r) dr = 1. \quad (2.30)$$

На основі цієї умови з (2.21) для повного числа пор в інтервалі  $(r_{min}, r_{max})$  маємо:

$$n = \int_{r_{max}}^{r_{min}} dn = \int_{r_{max}}^{r_{min}} \frac{S_p}{\pi r^2} f(r) dr = \frac{S_p}{\pi} \int_{r_{max}}^{r_{min}} \frac{1}{r^2} f(r) dr. \quad (2.31)$$

З формул (2.29) і (2.31) знаходимо вираз для  $F(r) dr$ :

$$F(r)dr = \frac{dn}{n} = \frac{ds}{\pi r^2} * \frac{\pi}{\int_{r_{max}}^{r_{min}} \frac{1}{r^2} f(r) dr} \quad (2.32)$$

Нарешті, з огляду на визначення  $f(r)$  (1.5), знаходимо шуканий зв'язок між функціями розподілу  $f(r)$  і  $F(r)$  такого вигляду:

$$F(r)dr = \frac{f(r)}{r^2 \int \frac{1}{r^2} f(r) dr}. \quad (2.33)$$

Інтеграл в (2.33) можна обчислити аналітично, якщо відомий явний вид функції  $f(r)$ , або ж обчислити графічними або чисельними методами. Отримана формула дає можливість зіставити результати визначення функцій  $f(r)$  і  $F(r)$  різними методами, що буде зроблено в подальшому.

Для дослідження відбиралися зразки натуральної шкіри комбінованого, сінтанного і хромового (після барабанного фарбування) видів дублення. Підготовка зразків до дослідження зводилася до заповнення пор гасом.

Експеримент полягав у визначенні витрати гасу через зразок через певні проміжки часу, що фіксуються секундоміром, при ступінчастій зміні тиску. При цьому спостерігалось явно виражене явище гістерезису: витрати гасу при одному і тому ж тиску істотно відрізнялися при підвищенні і при зниженні тиску (особливо це помітно для зразків хромового дублення). Це явище, очевидно, пояснюється звивистістю капілярів в шкірі і повинно було враховуватися в експерименті. У даній роботі цей облік здійснювався шляхом усереднення значень витрати гасу, отриманих при підвищенні і при зниженні тиску (при зниженні тиску повітря випускалося через кран 6 (рис.2.4).

Таким чином, цей оригінальний метод дозволяє безпосередньо визначити функцію розподілу числа пор за радіусами  $F(r)$ , яку можна також

розрахувати досить складним шляхом (за формулою (2.33) при відомій функції  $f(r)$ ). Оскільки тиск, що використовувався, не перевищував значення  $5 \text{ кгс/см}^2$ , то в даному методі практично виключена можливість порушення природної структури натуральної шкіри в процесі експерименту.

### **2.3. Зв'язок функції розподілу $f(r)$ із розподілом імовірних радіусів пор**

У п. 2.2 була введена нова функція розподілу  $F(r)$ , сенс якої визначається згідно з (2.33) як відносне число пор з радіусами в інтервалі  $(r, r + dr)$ . Звернемо тепер увагу на те, що  $dn(r)/n$  при досить великій кількості хаотично розподілених пор в шкірі має сенс ймовірності  $dP(r, r + dr)$  попадання даного капіляра (пори) в інтервал радіусів  $(r, r + dr)$ . Функція

$$P(r) = \frac{dP(r, r+dr)}{dr} \quad (2.34)$$

має сенс щільності розподілу імовірностей різних радіусів пор в шкірі. Таким чином, якщо в шкірі є дуже велика кількість пор зі всілякими радіусами в діапазоні  $(r_{min}, r_{max})$ , то введена вище функція  $F(r)$  збігається за змістом з густиною (щільністю) імовірності різних радіусів  $P(r)$ . Перевага переходу від  $F(r)$  до  $P(r)$  полягає в тому, що це функція в ряді випадків може бути представлена у вигляді одного з відомих теоретичних розподілів імовірностей [78], тобто у відносно простому аналітичному вигляді. Тоді і функція розподілу  $F(r)$ , яка введена раніше, також може бути представлена відносно простим аналітичним виразом, що виключає необхідність емпіричного підбору цього виразу. Дійсно, з (2.29) знаходимо:

$$f(r) = \frac{dS}{S_p dr} = \frac{\pi n}{S_p} r^2 F(r). \quad (2.35)$$

Замінюючи  $F(r)$  на  $P(r)$  і використовуючи умову нормування для  $P(r)$ , очевидно, збіг з (2.21) за своїм змістом поняття ймовірності, отримаємо:

$$\frac{\pi n}{S_p} \int_{r_{\max}}^{r_{\min}} r^2 P(r) dr = 1, \quad (2.36)$$

$$\frac{\pi n}{S_p} = \frac{1}{r_{\text{ср.}}^2}, \quad (2.37)$$

звідки:

$$r_{\text{ср.}}^2 = \int_{r_{\max}}^{r_{\min}} r^2 P(r) dr, \quad (2.37a)$$

величина  $\sqrt{r_{\text{ср.}}^2}$  також має сенс «середньоквадратичного радіуса» пор і може бути використана в якості однієї з характеристик пористої структури шкіри. Більш зручним, однак, виявляється ввести подібну величину через  $f(r)$ :

$$\bar{r}^2 = \int_{r_{\max}}^{r_{\min}} r^2 f(r) dr \quad (2.38)$$

Величина  $\sqrt{\bar{r}^2}$  також має сенс середньоквадратичного радіуса пор, введеного за посередництвом функції  $f(r)$ , і буде неодноразово використовуватися в подальшому в якості характеристики мікроструктури шкіри в області макропор.

Із виразів (2.31) і (2.33) отримуємо шуканий зв'язок між функцією  $f(r)$  і розподілом ймовірностей радіусів  $P(r)$ :

$$f(r) = \frac{1}{r_{\text{ср.}}^2} r^2 P(r). \quad (2.39)$$

Як приклад використання цієї формули, корисного для подальшого викладу, розглянемо випадок, коли  $P(r)$  можна прийняти у вигляді, так званого показового розподілу:

$$P(r) = \lambda_{\text{exp}}[-\lambda (r - r_0)], \quad (2.40)$$

де  $\lambda$  і  $r_0$  – параметри розподілу. Цей розподіл є різко асиметричним – швидко спадає в сторону великих  $r$ , що відповідає якісному характеру розподілу радіусів пор в шкірі за літературними даними [27]. Параметр  $\lambda$  має сенс величини, зворотної математичному сподіванню (очікуванню)  $M(r - r_0)$ , так як:

$$M(r - r_0) = \int_{r_0}^{\infty} (r - r_0) \lambda_{\text{exp}}[-\lambda (r - r_0)] dr = \lambda \frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda}. \quad (2.41)$$

Підставляємо (2.28) в (2.25а), знаходимо:

$$r_{\text{ср}}^2 = \int_{r_{\text{max}}}^{r_{\text{min}}} r^2 P(r) dr = \int_{r_0}^{\infty} r^2 \lambda_{\text{exp}}[-\lambda (r - r_0)] dr = \frac{2}{\lambda^2} + \frac{2r_0}{\lambda} + r_0^2. \quad (2.42)$$

Межі інтегрування покладені рівними  $r_0$  і  $\infty$  для спрощення розрахунків. Потім з (2.35) знаходимо для  $f(r)$ :

$$f(r) = Br^2 \exp[-\lambda (r - r_0)] \quad (2.43)$$

де введено позначення:

$$\frac{\lambda}{\frac{2}{\lambda^2} + \frac{2r_0}{\lambda} + r_0^2} = B. \quad (2.44)$$

При  $r = r_0$  формула (2.43) дає:

$$f(r_0) = Br_0^2, \quad (2.45)$$

звідки знаходимо:

$$B = \frac{f(r_0)}{r_0^2}. \quad (2.46)$$

Підставляючи (2.46) в (2.40), отримаємо рівняння для визначення параметра  $\lambda$ :

$$\frac{\lambda}{\lambda^2 + \frac{2r_0}{\lambda} + r_0^2} = \frac{f(r)}{r_0^2}. \quad (2.47)$$

При відомому з експерименту значенні  $r_0$  рівняння (2.43) можна розв'язати чисельно або графічним методом і знайти величину  $\lambda$ . Тим самим буде повністю визначений аналітичний вид функції  $f(r)$  (2.47). Такий розрахунок буде проведений нижче, в п. 2.4.

#### **2.4. Результати визначення функції розподілу пор за радіусами для натуральних шкір**

Результати, отримані описаними вище трьома експериментальними методами, розглянемо в підпунктах а–в в тому ж порядку, в якому описувалися ці методи в п. 2.3 (а–в).

а) На рис. 2.5 представлені експериментальні залежності тиску в посудині від часу, що відображають кінетику проходження повітря крізь пористий зразок шкіри в методиці «повітропроникності».

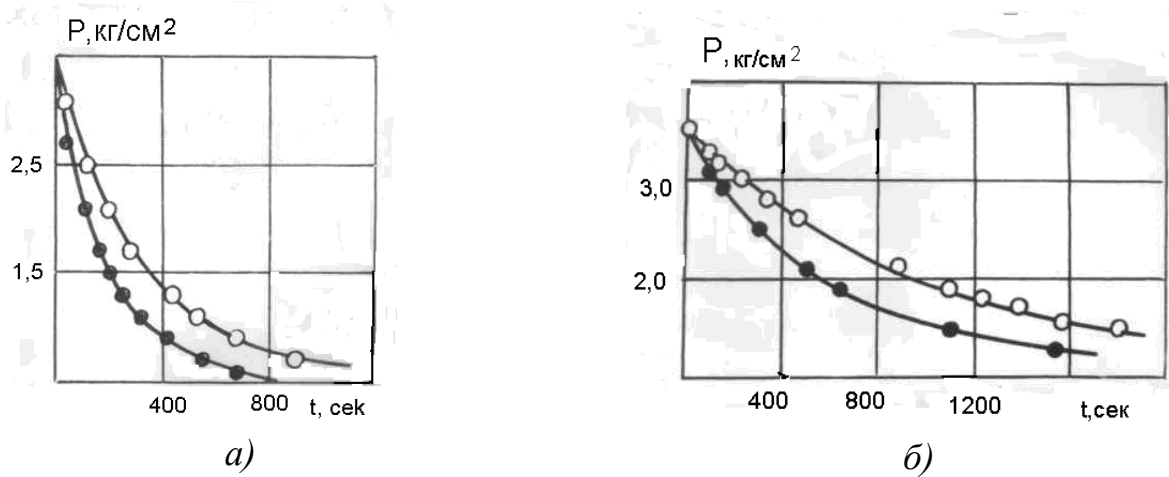


Рис. 2.5. Кінетика тиску через зволожені зразки шкіри: о – після 24 – годинного зволоження; • – зволоження під вакуумом

Ці залежності разом з результатами їх обробки з метою отримання середніх значень  $\overline{f(r)}$  в різних інтервалах радіусів  $\Delta r$  представлені також у табл. 2.2. Побудовані за даними табл. 2.2 функції  $f(r)$  для різних зразків представлені на рис. 2.5.

Аналіз отриманих даних дозволяє зробити наступні висновки. Те, що при зволоженні відбувається набухання зразків шкіри, яке призводить до значного зменшення загального обсягу пор (криві  $P(t)$  на рис. 2.5 для зразків після 24-годинного зволоження йдуть значно вище кривих для зразків, зволожених під вакуумом, набухання яких незначне). Кількісно цей ефект характеризується даними табл. 2.3 та 2.5, в якій наведено величини загальної площі пор  $S_p$ , що вносять основний внесок в повітропроникність шкіри. Так, для чепрачних ділянок набухання призводить до зменшення площі фільтруючих пор в 1,75 разу, а для поли – в 1,16 разу. Крім того, з таблиць видно, що величини пористості для чепрачних ділянок і поли істотно різні: для більш пухких ділянок (поли) значення пористості більше майже в 20



разів, ніж для більш щільних шкір (чепрак). Таку велику відмінність (при однаковій площі зразків) можна пояснити наявністю більших пор в пухких шкірах.

Функція розподілу пор  $f(r)$ , за даними рис. 2.6, мало змінюється при набуханні зразків: точки, відповідні зразкам після 24-годинного зволоження і після зволоження під вакуумом, в межах експериментального розкиду укладаються на одну і ту ж криву. Таким чином, при зменшенні загальної площі перетину пор відносний внесок площі великих і дрібних пор мало змінюється. Вид функції  $f(r)$  виявляється дещо різним для рихлих і густих шкір; усереднена по експериментальним точкам крива  $f(r)$  для чепрачних шкір (див. рис. 2.5а) виявляється зрушеною вліво в порівнянні з кривою для поли (див. рис. 2.5б), тобто в сторону менших радіусів. Це підтверджує зроблений вище висновок про те, що в пухких шкірах більше великих пор, ніж в більш щільних шкірах. Загальний характер функції  $f(r)$  виявляється приблизно однаковим для всіх досліджених зразків.

Порівняння виду функцій  $f(r)$  для зразків сінтанового і комбінованого видів дублення (рис. 2.6) вказує на незалежність  $f(r)$  від способу дублення.

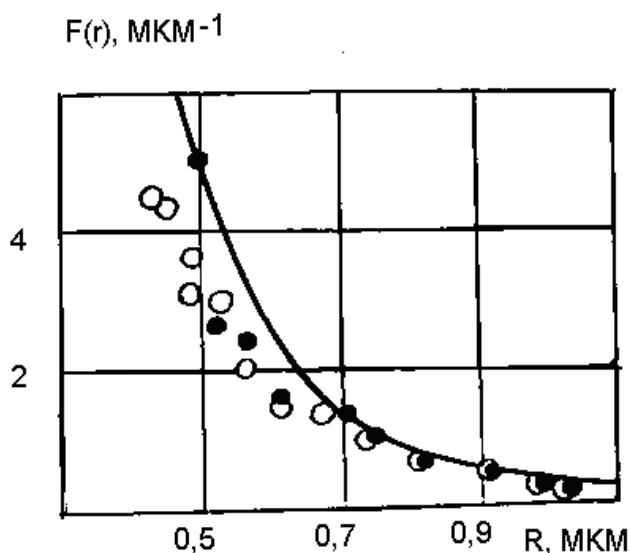


Рис. 2.6. Диференціальні криві пор за радіусами:

- o – після 24 – годинного зволоження;
- – зволоження під вакуумом

Це означає, що відмінності в характері взаємодії молекул дублення з колагеном і відкладення їх на волокнах, які могли б  $f(r)$  від способу дублення, або істотні тільки для дуже дрібних пор, або взагалі незначні. Характер функції  $f(r)$ , мало залежить, таким чином, від виду зразка шкіри, виявляється в значній мірі універсальним для натуральних шкір; цей

висновок має велике практичне значення, особливо для технології виробництва штучних шкірозамінників.

При  $r < 0,3$  мкм функція  $f(r)$ , отримана методом «повітропроникності», обривається, що свідчить про обмеженість даного методу, «нечутливого» до більш дрібним порам. Цей недолік методу вже зазначався вище: дрібні пори з  $r = 0,5$  мкм мають дуже малий внесок у повітропроникність натуральної шкіри. Водночас, як видно з табл. 2.3, сумарна площа фільтруючих пор при  $P_0 = 3,5$  кг/см<sup>2</sup> становить для чепрачних шкір всього лише 0,034%, а для підлоги – 0,47% загальної площі перетину пор в шкірі. Це означає, що число пор в шкірі з  $r < 0,5$  мкм, що вносять малий внесок в проникність при не дуже великих тисках, дуже велике.

Таблиця 2.3

Зведені дані визначення ДФР методом «повітропроникності».

Зразок № 1 (чепрак)  $\Pi = 0,33$ , зволоження під вакуумом

$P$ , кг/см <sup>2</sup>	$\tau$ , с	$\Delta\tau$ , с	$\sqrt{P}$ , кг/см <sup>2</sup>	$\Delta\sqrt{P}$ , кг/см <sup>2</sup>	$\Delta S$ , мм <sup>2</sup>	$r$ , мкм	$\Delta r$ , мкм	$\frac{\Delta S}{S_n \Delta r}$	$r_{cp}$
3,5	0	0	1,87	–	–	0,417	–	–	–
3,3	46	46	1,82	0,05	1,52	0,442	0,025	5,60	0,430
3,1	95	49	1,76	0,06	1,71	0,470	0,028	5,64	0,456
2,9	148	53	1,70	0,06	1,59	0,503	0,033	4,45	0,486
2,7	214	66	1,64	0,06	1,28	0,540	0,037	3,20	0,522
2,5	293	79	1,58	0,06	1,07	0,583	0,043	2,30	0,561
2,3	387	94	1,52	0,06	0,90	0,635	0,052	1,60	0,610
2,1	504	117	1,45	0,07	0,83	0,694	0,059	1,30	0,665
1,9	650	146	1,38	0,07	0,66	0,768	0,074	0,82	0,730
1,7	845	195	1,30	0,08	0,58	0,859	0,091	0,585	0,808
1,5	1108	263	1,22	0,08	0,43	0,972	0,113	0,35	0,915
1,3	1530	424	1,14	0,08	0,26	1,120	0,148	0,16	0,992

Примітка.  $S_n = 10,83 \cdot 10^{-2}$  мм<sup>2</sup>.

Таблиця 2.4

Зведені дані визначення ДФР методом «повітропроникності».

Зразок № 2 (вороток) (після 24-годинного зволоження)

$P$ , кг/см <sup>2</sup>	$\tau$ , с	$\Delta\tau$ , с	$\sqrt{P}$ , кг/см <sup>2</sup>	$\Delta\sqrt{P}$ , кг/см <sup>2</sup>	$\Delta S$ , мм <sup>2</sup>	$r$ , мкм	$\Delta r$ , мкм	$\frac{\Delta S}{S_n \Delta r}$	$r_{cp}$
3,5	0	–	1,87	–	–	0,417	–	–	–
3,4	42	42	1,85	0,02	0,660	0,428	0,011	7,3	0,420
3,3	88	46	1,82	0,03	0,910	0,442	0,014	7,9	0,435
3,2	133	45	1,79	0,03	0,930	0,456	0,014	8,1	0,450
3,0	229	96	1,73	0,06	0,880	0,486	0,030	3,56	0,470
2,8	338	109	1,67	0,06	0,770	0,520	0,034	2,75	0,500
2,6	462	124	1,62	0,05	0,565	0,561	0,041	1,70	0,540
2,4	607	145	1,55	0,07	0,675	0,608	0,047	1,75	0,585
2,2	778	171	1,49	0,06	0,490	0,663	0,055	1,08	0,635
2,1	848	100	1,45	0,04	0,560	0,694	0,031	2,20	0,675
1,9	1098	220	1,38	0,07	0,445	0,768	0,074	0,73	0,735
1,8	1235	137	1,34	0,04	0,410	0,810	0,042	1,20	0,790
1,7	1385	150	1,30	0,04	0,370	0,859	0,049	0,92	0,835
1,6	1573	188	1,26	0,04	0,300	0,910	0,051	0,71	0,885
1,5	1785	212	1,22	0,04	0,260	0,972	0,062	0,51	0,941

Примітка.  $S = 8,220 \cdot 10^{-2}$  мм<sup>2</sup>.

Таблиця 2.5

Зведені дані визначення ДФР методом «повітропроникності».

Зразок № 3 (пола) після 24-годинного зволоження

$P$ , кг/см <sup>2</sup>	$\tau$ , с	$\Delta\tau$ , с	$\sqrt{P}$ , кг/см <sup>2</sup>	$\Delta\sqrt{P}$ , кг/см <sup>2</sup>	$\Delta S$ , мм <sup>2</sup>	$r$ , мкм	$\Delta r$ , мкм	$\frac{\Delta S}{S_n \Delta r}$	$r_{cp}$
3,5	0	0	1,87	–	–	0,417	–	–	–
3,4	170	170	1,85	0,02	0,165	0,428	0,011	6,20	0,420
3,3	320	150	1,82	0,03	0,280	0,442	0,014	8,30	0,435
3,2	480	160	1,79	0,03	0,261	0,456	0,014	7,70	0,450
3,1	630	150	1,76	0,03	0,280	0,470	0,014	8,25	0,463
3,0	780	150	1,73	0,03	0,280	0,486	0,016	7,25	0,478
2,9	960	180	1,70	0,03	0,233	0,503	0,017	5,67	0,495
2,8	1170	210	1,67	0,03	0,200	0,520	0,017	4,90	0,511
2,6	1600	430	1,62	0,05	0,163	0,561	0,041	1,64	0,540
2,4	2100	500	1,55	0,07	0,195	0,608	0,047	1,71	0,583
2,2	2750	650	1,49	0,06	0,130	0,663	0,055	0,97	0,633
2,0	3560	810	1,41	0,08	0,138	0,730	0,067	0,85	0,700
1,9	3990	430	1,38	0,03	0,098	0,768	0,038	1,08	0,750

Примітка.  $S = 2,422 \cdot 10^{-2}$  мм<sup>2</sup>.

Таблиця 2.6

Зведені дані визначення ДФР методом «повітропроникності».

Зразок № 4 (пола)  $\Pi = 0,45$ , зволожений під вакуумом

$P$ , кг/см <sup>2</sup>	$\tau$ , с	$\Delta\tau$ , с	$\sqrt{P}$ , кг/см <sup>2</sup>	$\Delta\sqrt{P}$ , кг/см <sup>2</sup>	$\Delta S$ , мм <sup>2</sup>	$R$ , мкм	$\Delta r$ , мкм	$\frac{\Delta S}{S_n \Delta r}$	$r_{cp}$
3,5	0	0	1,87	—	—	0,417	—	—	—
3,4	170	170	1,85	0,02	0,165	0,428	0,011	6,20	0,420
3,3	320	150	1,82	0,03	0,280	0,442	0,014	8,30	0,435
3,2	480	160	1,79	0,03	0,261	0,456	0,014	7,70	0,450
3,1	630	150	1,76	0,03	0,280	0,470	0,014	8,25	0,463
3,0	780	150	1,73	0,03	0,280	0,486	0,016	7,25	0,478
2,9	960	180	1,70	0,03	0,233	0,503	0,017	5,67	0,495
2,8	1170	210	1,67	0,03	0,200	0,520	0,017	4,90	0,511
2,6	1600	430	1,62	0,05	0,163	0,561	0,041	1,64	0,540
2,4	2100	500	1,55	0,07	0,195	0,608	0,047	1,71	0,583
2,2	2750	650	1,49	0,06	0,130	0,663	0,055	0,97	0,633
2,0	3560	810	1,41	0,08	0,138	0,730	0,067	0,85	0,700
1,9	3990	430	1,38	0,03	0,098	0,768	0,038	1,08	0,750

Примітка.  $S = 4,232 \cdot 10^{-2}$  мм<sup>2</sup>.

Таблиця 2.7

Зведені дані визначення диференціальної функції розподілу методом

«повітропроникності». Зразок № 4 (чепрак), зволожений під вакуумом

$P$ , кг/см <sup>2</sup>	$\tau$ , с	$\Delta\tau$ , с	$\sqrt{P}$ , кг/см <sup>2</sup>	$\Delta\sqrt{P}$ , кг/см <sup>2</sup>	$\Delta S$ , мм <sup>2</sup>	$r$ , мкм	$\Delta r$ , мкм	$\frac{\Delta S}{S_n \Delta r}$	$r_{cp}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2,5	0	0	1,58	—	—	0,583	—	—	—
2,4	6	6	1,55	0,03	7,00	0,610	0,027	2,30	0,59
2,3	12	6	1,52	0,03	7,00	0,635	0,025	2,45	0,62
2,2	18	6	1,49	0,03	7,00	0,663	0,028	2,20	0,64
2,1	23	5	1,45	0,04	11,2	0,694	0,031	3,13	0,67
2,0	29	6	1,41	0,04	9,35	0,730	0,036	2,27	0,71
1,9	36	7	1,38	0,03	6,00	0,768	0,038	1,40	0,75
1,8	43	7	1,34	0,04	8,00	0,810	0,042	1,67	0,79
1,7	51	8	1,30	0,04	7,00	0,859	0,049	1,25	0,83
1,6	59	8	1,26	0,04	7,00	0,910	0,051	1,20	0,88
1,5	68	9	1,22	0,04	6,20	0,972	0,062	0,87	0,94
1,4	80	12	1,18	0,04	4,70	1,04	0,068	0,60	0,99
1,3	91	11	1,14	0,04	5,40	1,12	0,08	0,59	1,08

Продовження таблиці 2.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,2	105	14	1,10	0,04	4,30	1,22	0,10	0,38	1,17
1,1	120	15	1,05	0,05	4,70	1,33	0,11	0,37	1,28
1,0	135	15	1,00	0,05	4,70	1,46	0,13	0,31	1,39
0,9	151	16	0,95	0,05	4,40	1,62	0,16	0,24	1,55
0,8	180	29	0,89	0,055	2,65	1,84	0,18	0,13	1,72
0,7	209	29	0,84	0,055	2,65	2,09	0,15	0,16	1,95
0,6	252	43	0,77	0,065	2,12	2,43	0,34	0,05	2,25
0,5	302	50	0,71	0,065	1,81	2,93	0,50	0,03	2,69

Примітка.  $S = 6,732 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^2$ .

Слід відмітити, що в літературі неодноразово було вказану на невелику кількість пор у шкірі з радіусами 0,5 мкм і більше [35; 36]. Це можна пояснити тільки недостатнім вивченням мікропорової структури до теперішнього часу. Як вже було вказано раніше, робота довгий час була, по суті, єдиним кількісним дослідженням статистики пористості натуральної шкіри (в області макропор). Автори [56] дійшли висновку, що відносна площа фільтруючих пор з радіусами, меншими 0,5 мкм, дуже мала.

На рис. 2.6 співставлені дані роботи [56], перераховані на ДФР за формулою (1.5) і дані теперішньої роботи; ці дані знаходяться у доброму співвідношенні один з одним, що підтверджує надійність метода «повітропроникності» для мікропор з радіусами 0,3–3 мкм.

Таблиця 2.8

Зведені дані визначення диференціальної функції розподілу методом «повітропроникності». Зразок № 24 після 24-годинного зволоження.

$P$ , кг/см <sup>2</sup>	$\tau$ , с	$\Delta\tau$ , с	$\sqrt{P}$ , кг/см <sup>2</sup>	$\Delta\sqrt{P}$ , кг/см <sup>2</sup>	$\Delta S$ , мм <sup>2</sup>	$r$ , мкм	$\Delta r$ , мкм	$\frac{\Delta S}{S_n \Delta r}$	$r_{\text{ср}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2,6	0	0	1,62	–	–	0,561	–	–	–
2,6	6	6	1,59	0,03	7,00	0,583	0,022	3,2	0,571
2,4	12	6	1,55	0,04	9,40	0,608	0,025	3,3	0,595

Продовження таблиці 2.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2,3	19	7	1,52	0,03	6,00	0,635	0,027	2,25	0,623
2,2	26	7	1,49	0,03	6,00	0,663	0,028	2,17	0,645
2,1	33	7	1,45	0,04	8,00	0,694	0,031	2,60	0,675
1,0	41	8	1,41	0,04	7,00	0,730	0,036	1,95	0,712
1,9	49	8	1,38	0,03	5,25	0,763	0,038	1,40	0,750
1,8	58	9	1,34	0,04	6,22	0,810	0,042	1,50	0,790
1,7	67	9	1,30	0,04	6,22	0,859	0,049	1,30	0,835
1,6	78	11	1,26	0,04	5,10	0,810	0,051	1,00	0,885
1,5	90	12	1,22	0,04	4,67	0,972	0,062	0,76	0,940
1,4	103	13	1,18	0,04	4,30	1,04	0,068	0,63	0,990
1,3	118	15	1,14	0,04	3,74	1,12	0,080	0,47	1,08
1,2	136	18	1,10	0,04	3,11	1,22	0,10	0,316	1,17
1,1	156	20	1,05	0,05	3,50	1,33	0,11	0,32	1,28
1,0	178	22	1,00	0,05	3,18	1,46	0,13	0,25	1,39
0,9	200	22	0,95	0,05	3,18	1,62	0,16	0,20	1,55
0,8	229	29	0,895	0,055	2,65	1,84	0,18	0,15	1,72
0,7	284	54	0,840	0,055	1,43	2,09	0,15	0,10	1,95
0,6	346	62	0,775	0,065	1,47	2,45	0,34	0,044	2,25
0,5	435	89	0,71	0,065	1,02	2,93	0,50	0,020	2,70

Примітка.  $S = 8,732 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^2$ .

Водночас всі ці результати свідчать про те, що для області макропор з  $r < 0,5$  мкм необхідно використати інші методи. Як вказувалося раніше, наявність в шкірі значної кількості пор з радіусами 0,1–0,5 мкм підтверджена з допомогою сорбційного методу [92], поровимірювача [93] і електронного мікроскопа [95]. Цей висновок підтверджується і результатами цієї роботи, які представлені нижче в пунктах б і в.

Порівняння виду функцій  $f(r)$  для зразків синтанового і комбінованого видів дублення вказує на незалежність  $f(r)$  від способу дублення. Це означає, що відмінності в характері взаємодії молекул дублюючої речовини з колагеном і відкладення їх на волокнах, які могли б зумовити залежність  $f(r)$  від способу дублення, або істотні тільки для дуже дрібних пор, або взагалі незначні. Характер функції  $f(r)$ , яка мало залежить, таким чином, від виду зразка шкіри, виявляється в значній мірі універсальним для натуральних

шкір; цей висновок має велике практичне значення, особливо для технології виробництва штучних шкірозамінників.

При  $r < 0,3$  мкм функція  $f(r)$ , отримана методом «повітропроникності», обривається, що свідчить про обмеженість даного методу, «нечутливого» до більш дрібних пор. Цей недолік методу вже зазначався вище: дрібні пори з  $r = 0,5$  мкм вносять дуже малий внесок у повітропроникність натуральної шкіри. У той же час, як видно з таблиць, сумарна площа фільтруючих пор при  $P_0 = 3,5$  кгс/см<sup>2</sup> становить для чепрачної шкіри всього лише 0,034 %, а для поли – 0,47% загальної площі перетину пор в шкірі. Це означає, що число пор в шкірі з  $r < 0,5$  мкм, що вносять малий внесок в проникність при не дуже великих тисках, дуже велике.

Слід зауважити, що в літературі неодноразово висловлювалася думка про малу кількість пор в шкірі з радіусом  $r < 0,5$  мкм [35; 36]. Це можна пояснити тільки недостатньою вивченістю макропорової структури до теперішнього часу.

Як вказувалося раніше, робота [56] довгий час була, по суті, єдиним кількісним дослідженням статистики пористості натуральної шкіри (мостовий) в області макропор. Автори [56] дійшли до висновку, що відносна площа фільтруючих пор з радіусами, меншими 0,5 мкм, мізерно мала. На рис. 9 зіставлені дані роботи [56], перелічені на  $f(r)$  за формулою (1.5), і дані цієї роботи; ці дані узгоджуються між собою, що підтверджує надійність методу «повітропроникності» для макропор з радіусами 0,3–3,0 мкм. У той же час всі ці результати свідчать про те, що для області макропор з  $r \leq 0,5$  мкм необхідно використовувати інші методи; як вказувалося в п. 1.4, наявність в шкірі великої кількості пор з радіусами 0,1–0,5 мкм підтверджено за допомогою сорбційного методу [92], пороміра [93] і електронного мікроскопа [95]. Цей висновок підтверджується і результатами цієї роботи, викладеними нижче, в пунктах б і в.

Для зручності використання знайденої функції  $f(r)$  в області 0,5–3,0 мкм в практичних розрахунках зручно задати її в аналітичному

вигляді. Для цього була підібрана емпірична формула, що описує криву  $f(r)$ , по можливості добре узгоджується з експериментальними точками на рис. 2.7; ця крива показана суцільними лініями на цих малюнках. Емпірична формула має простий вигляд:

$$f(r) = \frac{a}{r^2} \exp\left(\frac{b}{r^2}\right), \quad (2.48)$$

де  $a$  і  $b$  – емпіричні параметри;  $a = 0,16$  мкм,  $b = 1,0$  мкм.

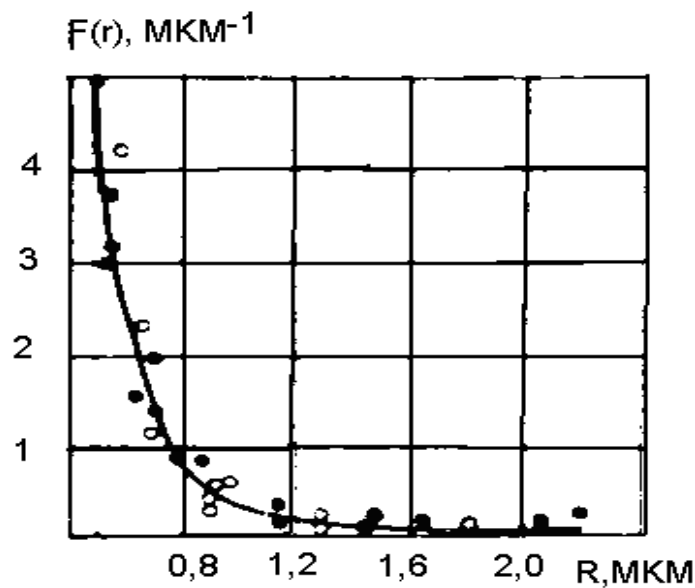


Рис. 2.7. Порівняння ДФР, яку отримано в роботі [36], з нашими даними: • – дані А.А. Пчеліна [36]; о – наші дані (для воротка)

Умову нормування для функції (2.48) можна записати у вигляді:

$$\int f(r)dr = 1. \quad (2.37)$$

Де верхня межа покладена рівною  $\infty$ , зважаючи швидкого спаду  $f(r)$  в області великих радіусів пор, нижня межа  $r_0 = r_{min} \approx 0,3-0,5$  мкм – мінімальний радіус в дослідженій області макропор. Слід мати на увазі, що під  $S_p$  у



визначенні  $f(r)$  згідно з (1.5) слід розуміти тільки частину загальної площі перетину пор в зразку, зайняту зазначеною областю макропор.

За допомогою формули (2.36) можна обчислити середньоквадратичний радіус пор  $\sqrt{\bar{r}^2}$ , введений вище за формулою (2.36):

$$\sqrt{\bar{r}^2} = \left[ \int_{0,5}^{\infty} r^2 \frac{0,16}{r^2} \exp\left(\frac{1,0}{r}\right) dr \right]^{\frac{1}{2}} \approx 2 \text{ мкм.} \quad (2.38)$$

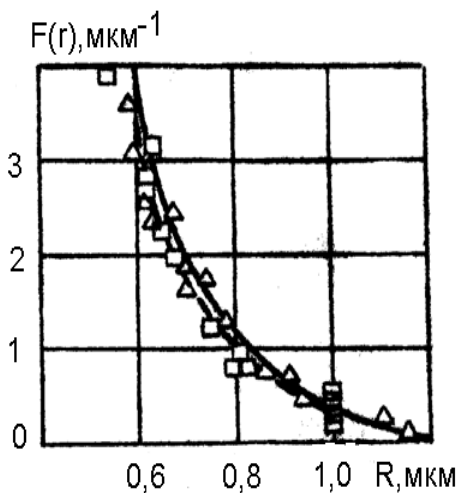


Рис. 2.8. Порівняння показового розподілу пор за радіусами з ДФР методом «повітропроникності»

Ця величина, яка визначає характерний радіус фільтруючих пор в натуральній шкірі, корисна для практичних розрахунків; зокрема, вона буде використана при розрахунку повітропроникності шкіри в розділі 3.

При  $r_0 = 0,5$  мкм формула (2.36) дає  $f(r) = 4,8 \text{ мкм}^{-1}$ . Тоді чисельне рішення рівняння (2.35) дає:  $\lambda = 8 \text{ мкм}^{-1}$ . При цьому формула (2.31) набуває вигляду:

$$f(r) = 19,7r^2 \exp[-8(r-0,5)] \text{ мкм}^{-1}. \quad (2.39)$$

Ця формула також є зручним аналітичним поданням функції  $f(r)$ , що видно з рис.2.8, на якому зіставлені функції  $f(r)$ , обчислені за формулами (2.36) і (2.38).

б) Переходимо до викладу результатів визначення ДФР методом вдавнення ртуті. Експериментальні дані і розрахункові значення обсягів пор в різних інтервалах радіусів представлені в табл. 2.9.

Таблиця 2.9

Зведені визначення диференціальної функції розподілу методом  
вдавлювання ртуті. Зразок натуральної шкіри (пола)

Вага, г	Тиск, кг/см <sup>2</sup>	$r$ , мкм	$\Delta r$ , мкм	$\Delta V$ , см <sup>3</sup>	$\frac{\Delta V}{V_p \Delta r}$	$r_{cp}$ , мкм
1,14	0	0	–	–	–	–
1,5	3,74	4,00	8,0	0,0265	0,00	–
1,71	5,61	1,71	0,69	0,0156	0,08	3
2,40	7,50	1,19	0,34	0,051	0,53	1,55
2,82	9,35	0,92	0,20	0,031	0,55	1,05
3,16	11,20	0,753	0,137	0,025	0,65	0,85
3,39	13,10	0,635	0,098	0,017	0,61	0,69
3,54	15,00	0,547	0,075	0,011	0,52	0,58
3,63	16,80	0,483	0,053	0,0066	0,44	0,51
3,79	18,70	0,433	0,047	0,0118	0,80	0,46
3,88	20,60	0,391	0,038	0,0066	0,60	0,41
3,88	22,60	0,356	0,032	0,00	0,00	0,37
4,03	24,30	0,327	0,057	0,011	0,67	0,33
4,11	26,20	0,304	0,023	0,0059	0,90	0,31
4,23	28,10	0,282	0,019	0,0088	1,60	0,29
4,30	30,00	0,264	0,018	0,0051	1,00	0,27
4,42	31,80	0,250	0,014	0,0088	2,20	0,255
4,32	33,70	0,234	0,014	0,00	0,00	0,24
4,54	37,40	0,217	0,022	0,0088	1,40	0,22
4,47	44,40	0,188	0,033	0,00	0,00	0,20
4,30	59,30	0,150	0,044	0,00	0,00	0,17
4,55	76,6	0,100	0,00	0,00	0,00	0,12
4,65	100	0,088	0,0234	0,0081	1,20	0,095
4,72	130	0,068	0,0176	0,0052	1,00	0,075
4,83	200	0,0485	0,0210	0,0081	1,35	0,060
4,95	250	0,034	0,0075	0,0088	4,00	0,040
5,10	320	0,027	0,0065	0,011	5,80	0,030

Примітка.  $V_p = 0,294 \text{ см}^3$ .

Таблиця 2.10

Зведені дані визначення диференціальної функції розподілу методом  
вдавлювання ртуті (натуральна шкіра-чепрак)

Вага, г	Тиск, кг/см <sup>2</sup>	$r$ , мкм	$\Delta r$ , мкм	$\Delta V$ , см <sup>3</sup>	$\frac{\Delta V}{V_p \Delta r}$	$r_{cp}$ , мкм
1,24	0	0	—	—	—	—
1,78	3,74	4	0,00	0,040	0,00	—
2,37	5,61	1,71	0,69	0,044	0,15	2,0
3,29	7,50	1,19	0,34	0,068	0,50	1,5
3,84	9,35	0,92	0,20	0,040	0,51	1,05
4,32	11,20	0,753	0,137	0,035	0,70	0,85
4,70	13,1	0,635	0,098	0,028	0,75	0,69
4,99	15,00	0,547	0,075	0,021	0,75	0,59
5,12	16,8	0,483	0,053	0,010	0,50	0,51
5,38	18,7	0,433	0,047	0,019	1,10	0,45
5,52	20,6	0,391	0,038	0,010	0,75	0,41
5,69	22,5	0,356	0,032	0,012	1,00	0,37
5,78	24,3	0,327	0,057	0,0066	0,75	0,34
5,93	26,2	0,304	0,023	0,011	1,30	0,31
5,93	28,1	0,282	0,019	0,003	0,00	0,29
5,93	30,0	0,264	0,018	0,00	0,00	0,27
6,15	31,8	0,250	0,014	0,013	2,30	0,26
6,22	33,7	0,234	0,014	0,0051	0,90	0,24
6,15	37,4	0,217	0,022	0,00	0,00	0,22
6,26	44,4	0,188	0,033	0,0081	0,60	0,20
6,40	59,8	0,150	0,044	0,0103	0,55	0,17
6,40	76,6	0,100	0,000	0,00	0,00	0,12
6,40	100	0,088	0,0234	0,00	0,00	0,090
6,55	130	0,068	0,0176	0,010	1,40	0,080
6,67	200	0,0485	0,021	0,0088	1,00	0,060
6,73	250	0,034	0,0075	0,0044	1,41	0,040
6,81	320	0,0270	0,0065	0,0065	0,0059	0,030

Примітка.  $V_p = 0,413 \text{ см}^3$ .

Функція розподілу пор по радіусах  $f(r)$ , розрахована за цими даними представлена нижче на рис. 2.8.

Порівняння показового розподілу пор за радіусами диференціальної функції розподілу, отриманої експериментально методом «повітропроникності».

Зведені дані визначення диференціальної функції розподілу методом  
вдавлювання ртуті, зразок натуральної шкіри (вороток)

Вага, г	Тиск, кг/см <sup>2</sup>	$r$ , мкм	$\Delta r$ , мкм	$\Delta V$ , см <sup>3</sup>	$\frac{\Delta V}{V_p \Delta r}$	$r_{cp}$ , мкм
1,1	0	—	—	—	—	—
2,5	3,74	4	8,0	0,103	—	—
4,35	5,61	1,74	0,69	0,130	0,30	2,0
5,58	7,50	1,19	0,34	0,084	0,37	1,45
6,33	9,35	0,92	0,20	0,055	0,42	1,05
6,96	11,20	0,753	0,137	0,046	0,51	0,85
7,51	13,10	0,635	0,098	0,040	0,60	0,70
7,88	15,0	0,547	0,075	0,027	0,54	0,60
8,22	16,80	0,483	0,053	0,025	0,70	0,51
8,48	18,70	0,433	0,047	0,019	0,63	0,46
8,70	20,60	0,391	0,038	0,016	0,64	0,41
8,60	22,50	0,356	0,032	0,000	0,00	0,37
9,20	24,30	0,327	0,057	0,037	0,98	0,34
9,37	26,20	0,304	0,023	0,012	0,81	0,31
9,57	28,10	0,282	0,019	0,015	1,15	0,29
9,80	30,0	0,264	0,018	0,008	1,40	0,27
10,14	31,8	0,250	0,014	0,034	2,65	0,25
9,88	33,70	0,234	0,014	0,000	0,00	0,24
9,81	37,40	0,217	0,017	0,000	0,00	0,22
10,16	44,4	0,188	0,029	0,0015	0,07	0,20
10,20	59,8	0,150	0,038	0,0029	0,015	0,17
10,20	76,6	0,100	—	0,000	0,00	0,13
10,38	100	0,088	0,0234	0,0013	0,84	0,090
10,55	130	0,068	0,0176	0,0012	1,03	0,080
10,80	200	0,048	0,0210	0,0018	1,30	0,058
11,00	250	0,034	0,0075	0,0015	3,00	0,039
11,28	320	0,027	0,0065	0,0020	4,65	0,030

Примітка.  $V_p = 0,663 \text{ см}^3$ .

Як зазначалося вище, метод вдавлювання ртуті дозволяє досліджувати пористу структуру шкіри в більш широкому інтервалі радіусів ( $r \leq 0,1$  мкм), ніж метод «повітропроникності», з урахуванням кишень (тупикових пор) і взаємозв'язку пор у всіх напрямках. Як видно з наведених експериментальних даних результатів, в натуральній шкірі є значна кількість

пор з радіусами 0,1...0,4 мкм, що узгоджується з уже згаданими вище результатами досліджень пористої структури за допомогою пороміра і електронного мікроскопа [23,].

Таблиця 2.12

Зведені дані визначення диференціальної функції розподілу методом вдавлювання ртуті, зразок натуральної шкіри (пола)

Вага, г	Тиск, кг/см <sup>2</sup>	$r$ , мкм	$\Delta r$ , мкм	$\Delta V$ , см <sup>3</sup>	$\frac{\Delta V}{V_p \Delta r}$	$r_{cp}$ , мкм
1,43	0	0	0	—	—	—
1,91	5,61	1,36	8	0,036	0,00	—
2,65	9,35	1,0	0,54	0,055	0,27	1,2
2,39	13,1	0,7	0,235	0,054	0,60	0,85
3,74	16,8	0,521	0,128	0,026	0,53	0,65
3,92	20,6	0,415	0,085	0,013	0,40	0,46
4,13	24,3	0,343	0,057	0,015	0,70	0,38
4,48	28,1	0,294	0,042	0,026	1,6	0,32
4,97	31,8	0,257	0,032	0,036	3,00	0,27
5,28	35,5	0,231	0,026	0,023	2,3	0,24
5,64	39,3	0,205	0,020	0,027	3,5	0,22
5,90	43	0,187	0,017	0,019	2,9	0,190
5,88	46,8	0,17	0,014	0,00	0,00	0,180
5,77	50,5	0,158	0,013	0,00	0,00	0,160
5,93	54,2	0,140	0,037	0,00	0,00	0,150
5,98	59,8	0,135	0,013	0,0066	1,3	0,140
6,22	144	0,053	0,047	0,018	1,00	0,075
6,48	222	0,034	0,019	0,019	2,6	0,040
6,60	337	0,0227	0,0113	0,0088	2,05	0,030

Примітка.  $V_p = 0,382 \text{ см}^3$ .

Однак, крім цього, в даній роботі ця структура вперше описана кількісно, шляхом побудови функції розподілу  $f(r)$  в широкому інтервалі радіусів пор.

Аналіз характеру знайденої функції дозволяє зробити висновок про явно виражену бідисперсність структури натуральної шкіри. Функція  $f(r)$  володіє двома порівняно вузькими максимумами – в областях

0,015–0,020 мкм і 0,2–0,25 мкм (див. рис. 2.9). Так чином застосування методу вдавнення ртуті показало, що в області макропор переважаючими є пори з радіусами близько 0,2 мкм (ця величина може вважатися

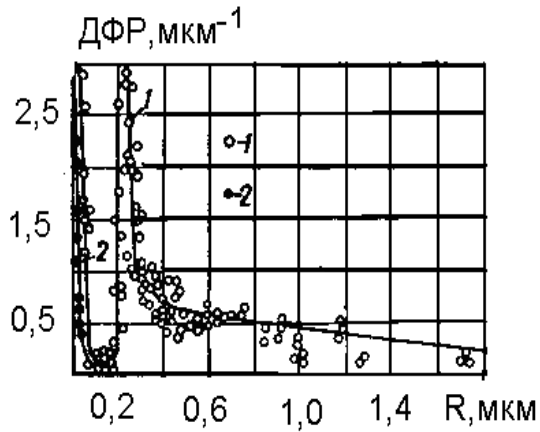


Рис. 2.9. ДФР пор за радіусами отримані:

- – методом вдавлювання ртуті;
- – сорбційним методом

«характерним» радіусом фільтруючих пор). В області мікропор знайдена функція  $f(r)$  добре узгоджується з розрахованою по десорбції гілки ізотерми сорбції (без поправки на товщину адсорбції плівки) за даними Ю. Л. Кавказова [35] (показана зачорненими кружками на рис. 9), що підтверджує надійність результатів, отриманих даним методом. Можна зробити висновок, що при ступінчастому підвищенні тиску, а

також завдяки збільшенню твердості зразків шкіри при поступовому заповненні їх ртуттю, застосування даного методу не приводило до суттєвого порушення природної структури натуральної шкіри при великих гідростатичних тисках (можливість роботи такого порушення відзначалася як недолік даного методу в п. 1.3в). Відзначимо також, що дані рис. 2.9 підтверджують зроблений вище висновок про незалежність  $f(r)$  від виду дублення і певною мірою і від топографічного ділянки.

Для знаходження аналітичного виду функції  $f(r)$ , отриманої розглядаються методом, зручно застосувати спосіб, описаний в п. 2.3 і заснований на виборі відповідного теоретичного розподілу ймовірностей радіусів пір  $P(r)$ . Аналіз даних рис. 2.9 показав, що в даній області пор зручно використовувати так зване розподіл Коші [78]:

$$P(r) = \frac{\lambda}{\pi} * \frac{1}{\lambda^2 + (r - r_0)^2}, \quad (2.52)$$

де  $\lambda$  і  $r_0$  – параметри розподілу.

Застосовуючи формулу (2.27), отримаємо для  $f(r)$ :

$$f(r) = \frac{1}{r_{\text{ср}}^2} * \frac{\lambda}{\pi} * \frac{r^2}{\lambda^2 + (r - r_0)^2}. \quad (2.53)$$

Функція  $f(r)$ , розрахована за цією формулою при  $\lambda = 0,047$  мкм,  $r_0 = 0,2$  мкм,  $r_{\text{ср}}^2 = 1,5$  мкм<sup>2</sup>, представлена на рис. 2.10 є суцільною лінією. При  $r_{\text{min}} = 0,1$  мкм наближено виконується умова нормування (1.2). Цей аналітичний вираз для ДФР може бути використано в інженерних розрахунках різних показників властивостей натуральної шкіри.

в) Розглянемо результати визначення диференціальної функції розподілу числа пор по радіусах  $F(r)$  (див. визначення (2.16) в п. 2.2в) оригінальним методом «продавлювання гасу», розробленим в цьому дослідженні. Як вказувалося в п. 2.3, ця функція, на відміну від  $f(r)$ , близька за змістом до щільності розподілу ймовірностей різних радіусів пор в шкірі  $P(r)$ , тому в ряді випадків може виявитися більш зручною для практичного застосування.

На рис. 2.10 показані залежності тиску від витрати гасу при підвищенні або зниженні тиску, що описують гістерезисні явища, притаманні цим методам (див. п. 2.2в). З рис. 2.10 видно, що криві  $P(V)$  при підвищенні та зниженні тиску відрізняються не дуже значно, що дає можливість отримувати усереднені значення і забезпечувати достатню точність результатів.

Результати вимірювань і їх обробка за методикою, викладеною в п. 2.2в, представлені в табл. 2.7 для зразків різних видів дублення. Отримана за цими даними функція розподілу числа пор за радіусами  $f(r)$  представлена на рис. 2.10. Зразок хромового дублення відбирався після барабанного фарбування, оскільки різного роду покриття можуть істотно змінити вид  $F(r)$ .

Аналіз отриманих результатів підтверджує зроблений вище висновок про наявність в шкірі великої кількості пор з радіусами в інтервалі 0,2–0,4 мкм. Підтверджується також висновок про незалежність функції розподілу пор за радіусами від виду дублення (наближене і від топографічної ділянки). Таким чином, функція розподілу пор радіусами в основному визначається природою первинних структурних елементів натуральної шкіри (фібрила, волокно, пучок волокон, див. п. 1.2). Однаковий характер будови кристалічної решітки (міцели) різних видів шкіри підтверджено рентгеноструктурними дослідженнями, згадуваними вище, і вони майже повністю визначають характер функції  $F(r)$  для натуральної шкіри. Цей висновок має важливе практичне значення.

При створенні штучних капілярно-пористих тіл, зокрема, штучних шкір, одержуємо пористі структури з видом  $F(r)$ , близьким до трикутного, і зазвичай вузьким діапазоном радіусів пор [85]. Саме цією обставиною можна пояснити зазначені у введенні значні відмінності по властивостям штучних шкір від натуральних.

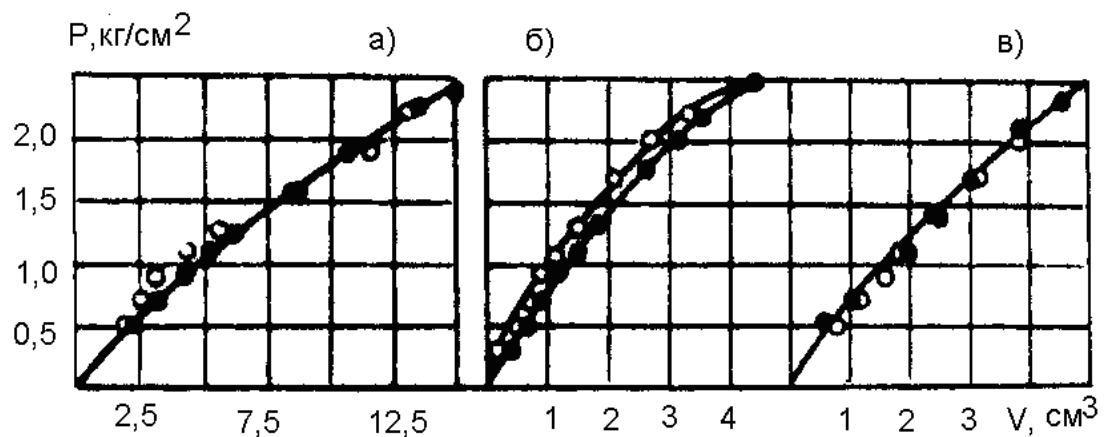


Рис. 2.10. Залежність тиску від витрати гасу (гістерезисні криві)

Детальне знання функції розподілу пор  $F(r)$  в натуральній шкірі, яка вивчалась в даній роботі, має сприяти розвитку прогресивної технології цілеспрямованого створення пористих структур, подібних натуральній шкірі і тому володіють подібними з нею експлуатаційними властивостями.



Аналіз отриманих результатів підтверджує також зроблений вище висновок про відносно малу кількість фільтруючих пор в шкірі з радіусами більше 1,5 мкм, які, однак, вносять визначальний внесок в повітропроникність (крива рис. 2.11 спадає при великих радіусах помітно крутіше, ніж криві ДФР на рис. 2.8, 2.10, 2.11). Ця кількість великих пор може бути істотно різною для різних видів шкір в силу випадкових причин (варіації «грубої» структури шкіри, див. п. 1.2); цією обставиною можна пояснити відомі труднощі, що виникають при спробах отримати відтворювані результати визначення повітро- і водопроникності шкіри існуючими методами.

Таблиця 2.13

Зведені дані визначення диференціальної функції розподілу методом продавлювання гасу

$P$ , кгс/с м <sup>2</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$V_0$ , см <sup>3</sup>	$V_{ср.}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta V$ , см <sup>3</sup>	$r$ , мкм	$Vr \cdot 10^{-6}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta n \cdot 10^6$	$\Delta r$ , мкм	$F(r)$ , мкм <sup>-1</sup>	$\bar{r}$ , мкм
0,52	2,18	1,84	2,02	—	1,000	—	—	—	—	—
0,71	3,19	2,44	2,81	—	0,715	—	—	—	—	—
0,91	4,20	3,01	3,60	—	0,555	—	—	—	—	—
1,10	5,20	4,30	4,70	0,29	0,456	0,67	0,433	0,1	0,014	0,5
1,28	6,28	5,54	5,91	0,44	0,391	0,42	1,05	0,065	0,530	0,429
1,62	8,52	8,62	8,57	1,07	0,309	0,207	5,17	0,082	2,050	0,350
1,91	10,70	9,84	11,2	1,26	0,262	0,126	10,0	0,047	6,900	0,295
2,25	13,49	9,40	13,4	0,20	0,223	0,076	2,63	0,039	2,200	0,243
2,43	15,26	10,2	15,2	0,71	0,206	0,062	11,5	0,017	22,00	0,215

Примітка.  $\Pi = 30,78 \cdot 10^6$ .

Таблиця 2.14

Вільні дані визначення диференціальної функції розподілу методом  
продавлювання гасу. Зразок комбінованого виду дублення

$P$ , кгс/км <sup>2</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$V_{cp.}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta V$ , см <sup>3</sup>	$r$ , мкм	$Vr \cdot 10^{-6}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta n \cdot 10^6$	$F(r)$ , мкм <sup>-1</sup>	$\Delta r$ , мкм	$r_{cp.}$
0,5	0,58	0,86	0,72	—	1,00	—	—	—	—	—
0,7	1,03	1,19	1,11	0,10	0,715	2,55	0,04	0,285	0,031	0,91
0,9	1,57	1,53	1,55	0,12	0,555	1,19	0,10	0,160	0,14	0,635
1,1	2,00	1,87	1,93	0,04	0,456	0,67	0,06	0,100	0,135	0,50
1,4	2,46	2,54	2,50	0,05	0,357	0,314	0,16	0,100	0,355	0,40
1,7	3,04	3,20	3,12	0,09	0,294	0,182	0,50	0,063	1,77	0,324
2,0	3,81	3,88	3,84	0,17	0,250	0,109	1,56	0,044	7,75	0,272
2,3	4,57	4,57	4,57	0,15	0,218	0,0725	2,07	0,032	14,4	0,233

Примітка.  $\Pi = 4,49-10$ .

Таблиця 2.15

Вільні дані визначення диференціальної функції розподілу методом  
продавлювання гасу. Зразок хромового дублення після барабанного  
фарбування

$P$ , кгс/см <sup>3</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$V_{cp.}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta V$ , см <sup>3</sup>	$r$ , мкм	$Vr \cdot 10^{-6}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta n \cdot 10^6$	$\Delta r$ , мкм	$F(r)$ , мкм <sup>-1</sup>	$r_{cp.}$ , мкм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0,3	0,34	0,29	0,315	—	1,66	—	—	—	—	—
0,5	0,62	0,4	0,53	—	1,0	—	—	—	—	—
0,7	0,81	0,67	0,74	—	0,715	—	—	—	—	—
0,9	0,19	0,91	1,05	0,10	0,555	1,19	0,084	0,160	0,067	0,635
1,1	1,48	1,14	1,31	0,02	0,456	0,670	0,030	0,100	0,038	0,50

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1,3	1,78	1,44	1,61	0,06	0,384	0,397	0,150	0,072	0,270	0,420
1,7	2,60	2,08	2,34	0,25	0,296	0,185	1,330	0,088	1,920	0,340
2,0	3,15	2,64	2,89	0,12	0,250	0,109	1,10	0,046	3,05	0,273
2,2	3,49	3,29	3,39	0,20	0,227	0,085	2,35	0,023	13,0	0,242
2,5	4,02	4,12	4,02	0,16	0,201	0,057	2,80	0,026	13,7	0,214

Примітка.  $\Pi = 7,84 \cdot 10^6$ .

Диференційна функція розподілу пор за радіусами, отримана по проникності гасу для зразків різних видів дублення, представлена на рис. 2.11.

Наведені зразки мають різні види дублення: хромове дублення після барабанного фарбування, комбіноване дублення та сінтанне.

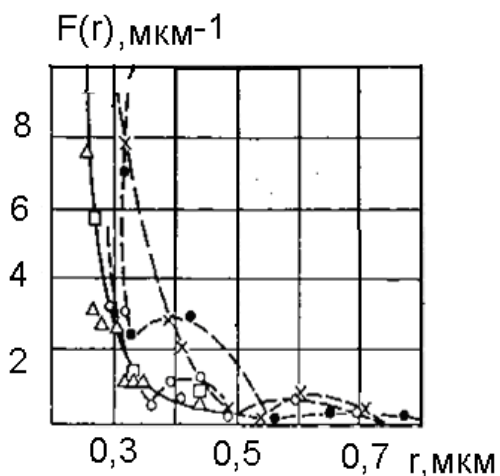


Рис. 2.11. ДФР пор за радіусами:

$\Delta$  – натуральна шкіра;  
 $\times$  – СШ – 2;  $\square$  – СШ – 8;

Незважаючи на те, що метод продавлювання гасу охоплює всю макропористу область, ми використовували метод повітропроникності, тому що він менш трудомісткий і дозволяє одержати залежність  $P(t)$  протягом 10–15 хв., а основний недолік (неповний охоплення області макропор) тут практично не впливає, тому що мова йде про порівняння пористої структури синтетичних і натуральних шкір.

Аналіз отриманих результатів підтверджує також зроблений вище висновок про відносно малі кількості фільтруючих пор в шкірі з радіусами більше 1,5 мкм, які, однак, вносять значний внесок в повітропроникність (крива на рис. 2.11 спадає при великих

радіусах помітно крутіше, ніж криві  $f(r)$  на рис. 2.6, 2.8, 2.9). Це кількість великих пор може бути істотно різними для різних видів шкір в силу випадкових причин (варіації «грубої» структури шкіри); цією обставиною можна пояснити відомі труднощі, що виникають при спробах отримати відтворювані результати визначення повітро- і водонепроникності шкіри існуючими методами.

Функцію  $F(r)$ , отриману методом «продавлювання гасу» для області макропор з радіусами 0,2 – 1 мкм, можна «продовжувати» в області великих радіусів пор розрахунковим шляхом. Для цього необхідно застосувати методику переходу від  $f(r)$  до  $F(r)$ , викладену в п. 2.2в), тобто використовувати формулу (2.21). Функцію  $f(r)$  виберемо в найпростішому вигляді (2.36), знайденому вище, в пункті а, для області великих макропор. Вважаючи в інтегралі, що входить в (2.21),  $r_{\min} = 0,5$  мкм,  $r_{\max} = \infty$  (функція  $f(r)$ , а тим більше формула  $f(r)/r^2$ , швидко убуває при великих радіусах), знаходимо, що значення інтеграла наближено дорівнює 2 мкм<sup>-2</sup>; тоді з (2.21) отримаємо:

$$F(r) = \frac{f(r)}{2r^2} \text{ мкм}^{-1}. \quad (2.42)$$

Попередньо обчислені значення функції  $F(r)$  для різних інтервалів радіусів більше 0,5 мкм представлені в табл. 2.8 (вони є наближеними в силу неточності формули (2.42)). На рис. 12 показано співставлення виду функції  $f(r)$  (крива 1) і  $F(r)$  (крива 2) в інтервалі радіусів пор 0,5 – 2,0 мкм; стає наочним зроблений вище висновок про відносно невелику кількість пор з  $r > 1,5$  мкм в натуральній шкірі, які, однак, вносять визначальний внесок в її повітропроникність.

## Перехід від об'ємної ДФР до функції числа пор

$R$ , мкм	$r$ , Мкм	$f(r)$ , мкм <sup>-1</sup>	$\frac{f(r)}{\Delta r}$	$\Delta r$ , мкм	$r^2$ , мкм <sup>2</sup>	$\frac{f(r)\Delta r}{r^2}$	$\frac{\Delta n}{n}$	$\frac{\Delta n}{n\Delta r}$
0,5 – 0,55	0,52	4	0,2	0,05	0,27	0,8	0,37	7,4
0,55 – 0,65	0,60	0,5	0,25	0,10	0,36	0,7	0,33	3,3
0,65 – 0,80	0,72	1,3	0,20	0,15	0,52	0,42	0,20	1,3
0,8 – 1,0	0,90	0,6	0,12	0,20	0,80	0,15	0,07	0,35
1,0 – 1,2	1,1	0,3	0,06	0,20	1,20	0,05	0,02	0,11
1,2 – 1,6	1,4	0,2	0,08	0,40	2,0	0,04	0,08	0,05

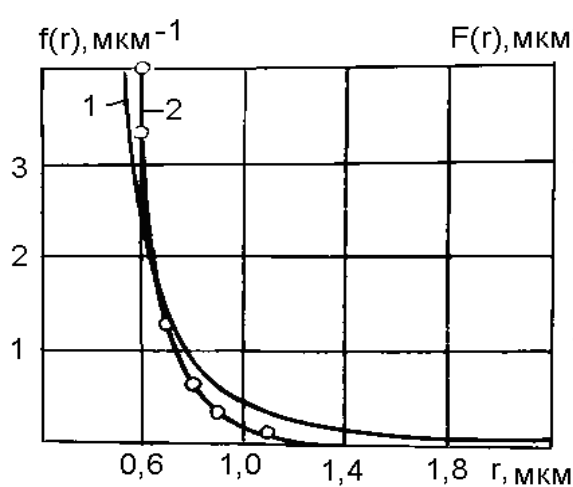


Рис. 2.12. Порівняння функцій розподілу  $f(r)$  (крива 1) і  $F(r)$  (крива 2)

Таким чином, застосування трьох різних методів визначення функції розподілу пор по радіусів дало можливість детально вивчити з кількісної боку пористу структуру натуральної шкіри і отримати явний вигляд функції розподілу пор в широкому діапазоні радіусів пор – 0,05 – 2 мкм. Ці результати будуть використані в подальшому дослідженні характеристик натуральної шкіри в даній роботі, а

також можуть бути використані в технологічній практиці виробництва натуральних і штучних шкір.

## 2.5. Вплив різних технологічних операцій на функцію розподілу пор по радіусах в натуральній шкірі

Метод «продавлювання гасу», що не приводить до зміни природної структури натуральної шкіри в ході дослідження, є зручним для вивчення порівняно невеликих змін функції розподілу пор  $F(r)$  при різних технологічних операціях (зоління, дублення та ін.). Вказівки на можливість

таких змін (як загальної пористості, так і виду функції  $f(r)$ ), переважно в області макропор, є в літературі [56] (див. п. 1.4). У даній роботі досліджено вплив ряду операцій (дублення, наповнення, прокатка) на число макропор і функцію розподілу числа пор  $F(r)$  методом «продавлювання гасу» при ступінчастому підвищенні тиску. Для дослідження було обрано зразки комбінованого дублення з різних топографічних ділянок після дублення, наповнення, а також готові зразки шкіри. Відбір проб і визначення загальної пористості зразків проводилися загальноприйнятим методом [75]. Результати експериментів і їх обробка представлені в табл. 2.9. Зміна функції  $F(r)$  в

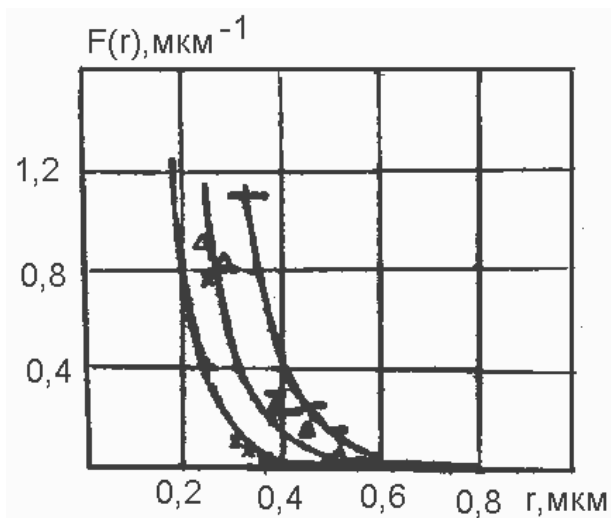


Рис. 2.13. Зміни  $f(r)$  в процесі вироблення шкіри:

x – після дублення; Δ – після наповнення; □ – готова шкіра

процесі вироблення шкіри показано на рис. 2.13.

Аналіз отриманих результатів призводить до наступних висновків. При операції наповнення заповнюються переважно великі пори з радіусами 0,5 мкм і більші. Процес дублення, навпаки, супроводжується відкладанням дубителя в основних і дрібних порах з радіусами 0,3 мкм і менше (і в мікропорах).

Таким чином, якщо при наповненні відбувається переважно механічне заповнення пор, то характер заповнення пор під час дублення інший – сорбційний. Це відповідає відомому положенню про збільшення адсорбції молекула із розчинів при зменшенні розмірів пор. Збільшення адсорбції продовжується до тих пір, поки розміри пор не стануть порівнянними з розмірами молекул дубителя. Тому при зменшенні радіуса пор вплив хімічної природи дубителя зростає; так, молекули хромового дубителя проникають в найбільш дрібні пори. Характер поверхні шкіри визначає

величину активної поверхні, яка взаємодіє з молекулами дубителя, і тому також істотно впливає на процес дублення.

Жирування, прокатка та інші оздоблювальні операції, як видно з рис. 2.13, призводять, поряд зі зменшенням загальної пористості, до помітного зрушення функції розподілу  $F(r)$  в сторону менших радіусів, тобто до суттєвого зменшення кількості великих пор.

Таблиця 2.17

Зведені дані визначення  $F(r)$  (метод продавлювання гасу), зразок комбінованого дублення; пола після наповнення

$P$ , кгс/см <sup>2</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$V_1$ , см <sup>3</sup>	$V_{\text{ср.}}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta V$ , см <sup>3</sup>	$r$ , мкм	$V_r \cdot 10^{-6}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta n \cdot 10^6$	$\Delta r$	$F(r)$	$r_{\text{ср.}}$
0,2	0,24	0,13	0,18	—	2,5	—	—	—	—	—
0,4	0,46	0,22	0,34	—	1,25	—	—	—	—	—
0,6	0,62	0,27	0,44	—	0,83	—	—	—	—	—
0,9	0,8	0,40	0,74	—	0,56	—	—	—	—	—
1,1	1,02	0,46	0,94	—	0,456	—	—	—	—	—
1,4	0,23	0,65	1,13	—	0,357	—	—	—	—	—
1,7	1,38	0,88	1,31	—	0,294	—	—	—	—	—
2,0	1,54	1,08	1,49	—	0,250	—	—	—	—	—
2,3	1,59	1,39	1,62	—	0,217	—	—	—	—	—
2,5	1,62	—	—	—	0,200	—	—	—	—	—

Таблиця 2.18

Зведені дані визначення  $F(r)$  (метод продавлювання гасу).

Зразок комбінованого дублення – пола (готова шкіра)

$P$ , кгс/ см <sup>2</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$V_{ср.}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta V$ , см <sup>3</sup>	$r$ , мкм	$V_r \cdot 10^{-6}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta n \cdot 10^6$	$\Delta r$	$F(r)$	$r_{ср.}$
0,2	0,14	0,16	0,15	–	–	–	–	–	–	–
0,4	0,25	0,25	0,25	–	–	–	–	–	–	–
0,6	0,33	0,35	0,33	–	0,83	–	–	–	–	–
0,9	0,51	0,50	0,51	0,01	0,56	1,19	0,012	0,270	0,02	0,635
1,1	0,59	0,60	0,59	–	0,45	–	–	–	–	–
1,4	0,77	0,78	0,77	0,02	0,35	0,314	0,064	0,100	0,40	0,40
1,7	0,98	1,01	0,99	0,05	0,29	0,182	0,303	0,063	3,0	0,324
2,0	1,20	1,20	1,20	0,03	0,25	0,109	0,320	0,044	4,5	0,272
2,3	1,38	1,42	1,40	0,01	0,21	0,072	0,210	0,033	4,0	0,233
2,50	1,56		1,56	0,04	0,20	0,057	0,70	0,017	25,7	0,209

Не всі процеси, які супроводжують обробку шкіри, оборотні. Для перевірки цієї пропозиції зразок готової шкіри багаторазово зволожують протягом 7 днів в проточній воді до повного вимивання розчинних речовин.

Таблиця 2.19

Зведені дані визначення  $F(r)$  (метод продавлювання гасу). Зразок комбінованого дублення, після дублення.

$P$ , кгс/см <sup>2</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$V_{ср.}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta V$ , см <sup>3</sup>	$R$ , мкм	$V_r \cdot 10^{-6}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta n \cdot 10^6$	$\Delta r$	$F(r)$	$r_{ср.}$
0,5	0,69	0,47	0,58	–	1,00	–	–	–	–	–
0,8	1,25	0,68	0,96	0,03	0,625	1,7	0,0176	0,375	0,3	0,81
1,1	1,74	0,96	1,35	0,03	0,456	0,67	0,045	0,170	1,67	0,54
1,4	2,26	1,25	1,75	0,03	0,357	0,314	0,095	0,099	6,00	0,40
1,7	2,56	1,57	2,06	–	0,294	–	–	–	–	–
2,0	2,80	2,40	2,40	–	0,250	–	–	–	–	–
2,28	2,96	2,74	2,74	–	0,219	–	–	–	–	–
2,48		2,97	2,97	–	0,202	–	–	–	–	–



Таблиця 2.20

Зведені дані визначення  $F(r)$  (методом продавлювання гасу).

Зразок комбінованого дублення, після наповнення

$P$ , кгс/см <sup>2</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$V_{cp.}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta V$ , см <sup>3</sup>	$R$ , мкм	$V_f \cdot 10^{-6}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta n \cdot 10^6$	$\Delta r$	$F(r)$	$r_{cp.}$
0,3	0,59	0,68	0,635	–	1,66	–	–	–	–	–
0,5	1,11	1,14	1,12	0,07	1,00	7,00	0,01	0,66	0,003	1,33
0,7	1,53	1,57	1,55	–	0,715	–	–	–	–	–
0,9	2,35	1,99	2,17	0,17	0,555	1,19	0,143	0,160	0,163	0,635
1,1	2,98	2,69	2,83	0,185	0,456	0,670	0,275	0,099	0,505	0,50
1,3	3,72	3,48	3,60	0,250	0,384	0,397	0,630	0,072	1,60	0,420
1,5	4,63	4,63	4,63	0,480	0,333	0,254	1,90	0,051	6,77	0,358
1,8	5,87	5,68	5,77	0,220	0,278	0,151	1,45	0,055	4,80	0,305
2,1	6,81		6,81	0,100	0,239	0,096	1,04	0,039	4,85	0,260

Таблиця 2.21

Зведені дані визначення  $F(r)$  (методом продавлювання гасу).

Зразок комбінованого дублення, після вимивання розчинних речовин

$P$ , кгс/см <sup>2</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$V_{cp.}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta V$ , см <sup>3</sup>	$r$ , мкм	$V_f \cdot 10^{-6}$ , см <sup>3</sup>	$\Delta n \cdot 10^6$	$\Delta r$	$F(r)$	$r_{cp.}$
0,5	0,66	0,55	0,60	–	1,0	7,00	–	–	–	–
0,7	0,90	0,75	0,82	–	0,715	2,55	–	–	–	–
0,9	1,25	0,95	1,10	0,05	0,555	1,19	0,042	0,160	0,13	0,635
1,1	1,34	1,13	1,23	–	0,456	0,67	–	–	–	–
1,4	1,63	1,48	1,55	–	0,357	0,314	–	–	–	–
1,7	2,14	1,80	1,97	0,09	0,294	0,182	0,50	0,063	4,0	0,324
2,0	2,69	2,27	2,48	0,16	0,250	0,109	1,46	0,044	16,6	0,272
2,27	2,68	2,53	2,60	–	0,220	0,074	–	–	–	–
2,5	2,77		2,77	–	0,200	0,050	–	–	–	–

При зволоженні, як відомо, знижується і ефект прокатки. З даних табл. 2.17 – 2.21 видно, що вимивання розчинних призводить до «зникнення» пор з радіусами 0,4 – 0,5 мкм і до зменшення числа пор з радіусами  $r = 0,3$  мкм; замість них утворюються великі пори з радіусами 1 мкм і більше. Цікаво відзначити, що кількість дрібніших пор з радіусами 0,23 – 0,27 мкм практично не змінюється в результаті зволоження шкіри. Це, мабуть, свідчить про те що слабо пов'язані таніди знаходяться в основному в відносно великих порах, причому цей зв'язок слабшає зі збільшенням радіусів пор.

Як зазначалося вище, характер функції  $F(r)$  для різних видів натуральних шкір (різного способу дублення) приблизно однаковий. Однак значення максимального радіуса пор  $r_{max}$  для цих шкір, знайдені методом «першої бульбашки» [53], істотно різні. Так, для шкір сінтанового дублення  $r_{max} = 4$  мкм, а для шкір хромового дублення – значно більше і досягає 15 – 20 мкм.

Характер функції розподілу  $F(r)$  для шкір комбінованого дублення з різних топографічних ділянок – поли і чепрака – приблизно однаковий. Однак, як видно на даних табл. 2.21, в зразках підлоги деякі проміжні радіуси пор практично не спостерігаються; так, пори з радіусами від 0,4 мкм до 0,9 мкм присутні в полі лише в дуже незначній кількості.

Для багаторазово зволжених зразків поли і чепрачної шкіри характер функції  $F(r)$ , як видно з даних табл. 2.21, виявляється досить подібним; зволоження зразків веде до помітного зрушення  $F(r)$ . Цим, мабуть, можна пояснити погіршення експлуатаційних властивостей низу взуття при носінні у вологих умовах. Наявність у поли великих пор ( $r_{max} = 1,1 - 1,5$  мкм) і відсутність «проміжних» пор з радіусами 0,4 – 0,9 мкм (див. вище), напевно, обумовлює велику різницю стійкості поли і чепрачної шкіри до стирання; за даними роботи [31], стійкість до стирання чепраків шкіри хромтанідного дублення становить 152 об/мм, а поли – 79 об/мм.

## Висновки до розділу

Проведені дослідження дозволяють зробити висновок про те, що в результаті операції «дублення» кількість пор з малим радіусом в жорстких шкурах зменшується (функція  $F(r)$  зсувається в бік більших радіусів). Це пояснюється адсорбційним механізмом відкладання дубителя в структурі шкіри. В результаті операції «наповнення» і інших оздоблювальних операцій відбувається істотне зменшення кількості великих пор (функція  $F(r)$  зсувається в бік менших радіусів). Це свідчить про механічне заповнення пор наповнювачем, а також про зменшення радіусів великих пор при оздоблювальних операціях (прокатка, жирування та ін.) Вимивання розчинних при зволоженні шкіри призводить до утворення «проміжків» в розподілі пор по радіусах у чепрачного шкір і до наближення їх по мікроструктурі до шкір, отриманих з поли.

### РОЗДІЛ 3

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОНИКНОСТІ І ЇЇ ЗВ'ЯЗКИ ІЗ МІКРОСТРУКТУРОЮ ШКІРИ

### 3.1. Теоретичний розрахунок проникності шкіри

Результати дослідження мікроструктури шкіри, викладені в розділі 2, дозволяють встановити зв'язок між характеристиками пористої структури шкіри і рядом її фізичних властивостей. У цьому розділі буде показано, що на основі «капілярної» моделі (див. рис.1) можна отримати просте кількісне вираження проникності шкіри по відношенню до повітря та інертних рідин (гасу, води), багато в чому визначають її експлуатаційні властивості, через основні характеристики макропорової структури шкіри.

Розглянемо спочатку проходження повітря (за схемою рис. 4) крізь зразок шкіри, структура якого замінена «капілярною» моделлю з відомою величиною пористості  $m$  і відомою функцією розподілу пор  $f(r)$ , на основі відомих законів в'язкої течії. Вважаючи течію ламінарною, запишемо вираз для об'ємної витрати повітря крізь  $i$ -ту пору на підставі відомої формули Пуазейля у вигляді:

$$q_i = \frac{\pi r_i^4}{8\eta d} (P_b - P_a), \quad (3.1)$$

де  $P_b$  – тиск повітря на вході;  $P_a$  – на виході із зразка (інші позначення колишні).

Тиск  $P_b$  (в балоні) є, очевидно, величиною змінною в часі, а  $P_a$  (атмосферний тиск) – постійною. Тому витрата повітря слід привести до тиску  $P_a$ , як це описано в [69]. Будемо вважати, що величина відноситься до деякого середнього тиску  $1/2 (P_b - P_a)$  і позначимо витрату повітря, приведену до тиску  $P_a$ , через  $q_a$ . На підставі закону Бойля – Маріотта можна написати:

$$q_{ai}P_a = \frac{1}{2} (P_b - P_a)q_i, \quad (3.2)$$

з (3.1) та (3.2) знаходимо:

$$q_{ai}P_a = \frac{\pi r_i^4 (P_b^2 - P_a^2)}{8\eta d^2}. \quad (3.3)$$

Для отримання величини повної об'ємної витрати повітря крізь зразок  $q_a$ , приведеного до тиску  $P_a$ , необхідно підсумувати величини  $q_a P_a$  для всіх пор зразка:

$$q_a P_a = \sum q_{ia} P_a = \frac{(P_b^2 - P_a^2)}{2} * \frac{\eta}{8\eta d} \sum_i r_i^4 \quad (3.4)$$

Для виконання підсумовування  $\sum r_i^4$  розіб'ємо всі пори на групи з приблизно однаковими радіусами в інтервалах  $(r_k, r_k + \Delta r_k)$ , причому  $\Delta r_k \ll r_k$ . Для площі  $\Delta S_k$ , зайнятої кожною такою групою на перетині зразка, згідно з (1.12), можна записати:

$$\Delta S_k = S_p f(r_k) \Delta r_k. \quad (3.5)$$

Число пор в кожній такій групі  $\Delta n_k$  приблизно дорівнює:

$$\Delta n_k = \frac{\Delta S_k}{\pi r_k^2} = \frac{S_p f(r_k) \Delta r_k}{\pi r_k^2}. \quad (3.6)$$

Використовуючи цей вислів, величину  $\sum r_i^4$  можна перетворити в такий спосіб:

$$\sum r_i^4 = \sum \Delta n_k r_k^4 = \sum_k \frac{S_p f(r_k) \Delta r_k}{\pi r_k^2} r_k^4 = \frac{S_p}{\pi} \sum_k r_k^2 f(r_k) \Delta r_k. \quad (3.7)$$

При досить великій кількості пор в шкірі можна перейти до безперервного розподілу радіусів, тоді сума в (3.7) замінюється інтегралом:

$$\sum_i r_i^4 = \frac{S_p}{\pi} \int_{r_{min}}^{r_{max}} r^2 f(r) dr = \frac{S_p}{\pi} \overline{r^2}. \quad (3.8)$$

де величина  $\overline{r^2}$  була введена по (2.26) в п. 2.3. Підставляючи цей результат в (3.4), отримаємо:

$$q_a P_a = \frac{(P_b^2 - P_a^2)}{2} * \frac{1}{8\eta d} S_p' \overline{r^2} = \frac{(P_b^2 - P_a^2)}{2\eta d} \frac{S_o m \overline{r^2}}{8}, \quad (3.9)$$

або остаточно:

$$q_a P_a = \frac{m \overline{r^2}}{8} \frac{S_o (P_b^2 - P_a^2)}{2\eta d}. \quad (3.10)$$

Ми отримали вираз об'ємної витрати повітря крізь пористий зразок через основні характеристики його мікроструктури – загальну пористість  $m$  і величину  $\overline{r^2}$ , яка, в свою чергу, визначається функцією розподілу пор за радіусами  $f(r)$ .

Порівняємо тепер отриманий вираз (3.10) з уже згадуваним вище, в п. 1.4, відомим законом Дарсі, який, згідно з [69], запишемо у вигляді:

$$q_a P_a = K \frac{S_o (P_b^2 - P_a^2)}{2\eta d}. \quad (3.11)$$

Ми бачимо, що формула (3.10), отримана на основі «капілярної» моделі, збігається з виразом для закону Дарсі, причому величина повітропроникності  $K$  визначається простим виразом:

$$K = \frac{m \overline{r^2}}{8}. \quad (3.12)$$

Перейдемо тепер до звичайного виразу закону Дарсі у вигляді (1.13) і підставимо в нього знайдений вираз для  $K$ :

$$q = \frac{S_0 \Delta P}{\eta d} K = \frac{m \overline{r^2}}{8} * \frac{S \Delta P}{\eta d} . \quad (3.13)$$

Звідси можна отримати вираз для питомої витрати повітря через зразок (витрата через одиницю площі перетину):

$$B = \frac{q}{S_0} = K * \frac{\Delta P}{\eta d} = \frac{m \overline{r^2}}{8} \frac{\Delta P}{\eta d} . \quad (3.14)$$

Ця величина часто використовується в практичних розрахунках (див., наприклад, графік на рис. 3 за даними роботи [67]).

Таким чином, розрахунок на основі «капілярної» моделі дав можливість виразити повітропроникність шкіри через основні характеристики її пористої структури – пористість і функцію розподілу пор за радіусами. Вираз (3.12) має простий вигляд, зручний для практичних розрахунків. Величину  $\overline{r^2}$  можна обчислити для різних видів шкір на підставі даних про функцію розподілу  $f(r)$ , отриманих вище. Зокрема, приймаючи, що функція  $f(r)$  в області макропор (що вносять основний внесок в повітропроникність шкіри) мало залежить від виду дублення і топографічної ділянки і наближено представляється виразом (2.36), отримаємо формулу для  $\overline{r^2}$ :

$$\overline{r^2} = a \int_{r_{min}}^{r_{max}} l^{b/2} d^2 = 0,16 \int_{r_{min}}^{r_{max}} l^{1.0/2} d^2 . \quad (3.15)$$

При відомій величині  $r_{max}$  (про визначення цієї величини дивись вище, п. 2.5) інтеграл в цій формулі найпростіше обчислюється графічним способом. Так, для хромових шкір величина  $r_{max}$  дуже велика ( $r_{max} \approx 20$  мкм), тому можна покласти  $r_{max} \approx \infty$ , і розрахунок дає:

$\bar{r}^2 = 4$  мкм<sup>2</sup> (див. вище, п. 2.4а). Для шкір комбінованого виду дублення  $r_{max} = 5$  мкм, і обчислення  $\bar{r}^2$  дає результат  $\bar{r}^2 = 1,28$  мкм<sup>2</sup>. При заданій величині  $\bar{r}^2$  величина  $K$ , згідно (3.12), залежить тільки від загальної пористості шкіри. Цей висновок підлягає експериментальній перевірці (див. нижче). Однак очевидно, що з огляду на наближений характер розрахунку, оснований на «капілярній» моделі, і через наявність варіацій «грубої» структури шкіри (див. 1.2) і її вологовмісту (див. п. 1.4) експериментальні значення повітропроникності різних зразків шкір можуть виявити помітні відхилення від обчислених за формулою (3.12). Однак для наближеної оцінки в умовах виробництва ця формула досить зручна.

Увесь зроблений вище висновок вираження у вигляді величини  $K$ , з незначними змінами, можна провести не лише для повітропроникності шкіри, але й для її проникності по відношенню до деяких рідин (води, гасу); в результаті знову одержимо формулу (3.12), яка, таким чином, дає певною мірою універсальний метод оцінки проникності шкіри. Цей метод також підлягає експериментальній перевірці, результати якої наводяться нижче, в п. 3.2.

### 3.2. Експериментальне дослідження проникності шкіри

Залежність повітропроникності повітря від загальної пористості вже давно описана в літературі [31; 32]. Тому в цій роботі перевірка теоретичної формули (3.12) здійснювалася шляхом порівняння величин  $\bar{r}^2$ , обчислених по цій формулі із експериментально знайдених значень повітропроникності  $K$ , з величинами, обчислених за формулою (2.26) за відомим видом функції  $f(r)$ . Повітропроникність експериментально досліджується шляхом вимірювання питомої втрати повітря  $B = \frac{E}{s_0}$  через зразок шкіри з наступним обчисленням  $K$  за формулою згідно закону Дарсі):



$$K = \frac{B_{\eta d}}{\Delta P} \quad (3.16)$$

Вимірювання проводились стандартним методом на приладі Федорова [75]. При розрахунках за формулою (3.16) належало:  $\Delta P = 10$  см вод. ст.,  $\eta = 2 \times 10^{-4}$  пз.

Для дослідження були відібрані зразки хромового (верх), комбінованого, синтанового видів дублення. Зразки хромового дублення відбирались без покриття, оскільки воно могло б значною мірою змінити повітропроникність шкіри. Для всіх зразків виявлялася загальна пористість стандартним методом [75]. Дані вимірювань  $m$  і розрахунків  $K$  і  $\bar{r}^2$  наведені в табл. 3.1.

Із даних табл. 3.1 видно, що значення  $\bar{r}^2$ , обчислення вказані двома способами, погоджуються за порядком величини. Відсутність точного погодження пояснюється рядом причин, частина яких вказана вище, в п. 3.1; крім названих причин, можливо, що деякий внесок у повітропроникність в умовах її визначення вносили дрібні пори з радіусами 0,2 – 0,5 мкм, які не враховуються функцією  $f(r)$ , взятої у вигляді (2.36), проте міститься в шкірі в значній кількості. Взагалі варто відмітити значну залежність повітропроникності шкіри від умов вимірювання, зокрема, від величин перепаду тиску на зразку, на що вже зверталася увага в п. 1.4 (див. також нижче, п. 3.3).

Таким чином, експеримент підтверджує висловлене в п. 3.1 припущення про можливість оцінки повітропроникності шкіри в реальних умовах по порядку величини за допомогою формули (3.12).

У 3.1 також наведені дані по вимірюванню проникності шкіри по відношенню до гасу, отримані на стандартній установці для визначення водопроникності шкір.

Таблиця 3.1

Значення проникності шкіри  $K$  для різних робочих середовищ: повітря, гас, вода

№ з/п	Дублення	Пористість	$K$	Робоча речовина	$\bar{r}^2_1$ , мкм <sup>2</sup>	$\bar{r}^2_2$ , мкм <sup>2</sup>
1	Хромове	0,50	$0.54 \times 10^{-8}$	Повітря	8	4
2	Комбіноване	0,35	$0.30 \times 10^{-8}$	Повітря	6	1.28
3	Синтанове	0,38	$0.32 \times 10^{-8}$	Повітря	7	1.8
4	Комбіноване	0,40	$1.25 \times 10^{-10}$	Гас	0.18	0.25
5	Синтанове	0,39	$0.80 \times 10^{-10}$	Гас	0.11	0.16
6	Хромове	0,34	$5.5 \times 10^{-10}$	Гас	1.75	2.25
7	Комбіноване	0,40	$1.87 \times 10^{-11}$	Вода	–	–
8	Синтанове	0,39	$0.13 \times 10^{-10}$	Вода	–	–
9	Хромове	0,34	$0.68 \times 10^{-11}$	Вода	–	–

Значення проникності  $K$  виходять значно меншими, ніж для повітря; відповідно меншими виходить і обчислення значення  $K$ . Це очевидним чином обумовлено дією в зразку капілярних сил (поряд з перепадом тиску на зразку, викликаним зовнішнім тиском), що перешкоджають проходженню рідини через капіляри пористого зразка. Вплив цих сил, однак, легко врахувати за допомогою відомої формули Лапласа (див. формулу (I.11)). Наближено приймемо, що в проникність шкіри для рідини вносять вклад лише ті пори, в яких перепад зовнішнього тиску достатній для подолання капілярних сил, тобто:

$$\Delta P \geq \frac{2g \cos \alpha}{r} \quad (3.17)$$

Зокрема при  $\Delta P = 1,25 \cdot 10^4$  Н/м<sup>2</sup> мінімальний радіус таких пор  $r_{\min} = 4$  мкм. Тоді, висловлюючи  $r_{\min}$  за формулою (3.17) при  $\cos\alpha = 1$  для гасу, перетворимо формулу (2.26) до вигляду:

$$\bar{r}^2 = \int_{\frac{2g}{\Delta P}}^{r_{\max}} r^2 f(r) dr. \quad (3.18)$$

Обчислені за цією формулою значення  $r^2$  також представлені в табл. 10; вони добре узгоджуються з обчисленими із значень  $K$  за формулою (3.12), що підтверджує правильність виражених теоретичних міркувань. У проникність шкіри для гасу вносять помітний внесок тільки відносно великі пори, на відміну від повітропроникності шкіри. При збільшенні  $\Delta P$  в проникність для гасу вносять вклад все більш дрібні макропори, що веде до збільшення проникності. Залежність проникності шкіри від перепаду тисків узгоджується з літературними даними [56], викладеними в п. 1.4.

Різниця значень  $\bar{r}^2$  для зразків різних видів дублення, представлена в табл. 10, як уже зазначалося вище, пояснюється істотною відмінністю величини  $r_{\max}$  для цих зразків (при відносно подібному характері функції розподілу  $f(r)$ ). Ця різниця обговорювалася в п. 2.5. Таким чином, зразки з близьким значенням загальної пористості можуть мати дуже різні значення  $r^2$  і тому різко відрізнятися по проникності. Цим пояснюються згадувані вище істотні розбіжності (на 60–80%) значень проникності для різних зразків шкіри, отриманих різними авторами [87]. Таким чином, проведене експериментальне дослідження показало, що проникність шкіри для повітря і для гасу залежить від перепаду тиску на зразок (за посередництвом величини  $r_{\min}$ ) і від виду дублення (безпосередньо величини  $r_{\max}$ ), тобто, в кінцевому рахунку, від однієї з основних структурних характеристик шкіри – величини  $r^2$ .

У табл. 3.1 були представлені також результати вимірювання водопроникності зразків шкіри стандартним методом [75]. Величина

проникності шкіри для води виявляється ще менше, ніж для гасу (при однаковій величині перепаду тиску  $\Delta P = 10 \text{ Н (м}^2 \text{ в обох випадках)}$ ). З урахуванням викладеного вище це природним чином пояснюється великим впливом капілярних сил: величина для води в 3 рази більше ніж для гасу, відповідно  $r_{\min}$  згідно (3.17) значно більше, що веде до меншої величини інтеграла (3.18) і до меншої величини проникності  $K$  згідно з (3.12). Можливо, що певний внесок в спостережуваний ефект вносить набухання зразка, через який проходить вода, що веде до звуження капілярів в зразку.

В умовах даного експериментального дослідження в проникність шкіри для гасу і води вносили вклад тільки дуже великі пори. Тому різні технологічні операції – наповнення, прокатка, що ведуть до зниження числа великих пор в шкірі, привід до зниження проникності (цей ефект обговорювалося в п. 3.5). Дублення танідами веде до заповнення великих пор і зменшення  $r_{\max}$ , тобто зменшення  $r^2$ ; при цьому порядок величини водопроникності –  $0,1 \text{ мл/см}^2$ . Хромове дублення не приводить до відкладення дубителя в макропори, тому величина  $r^2$  в таких зразках більше, і водопроникність досягає  $1 \text{ мл/см}^2$ . Цим природно пояснюються літературні дані, викладені в [42].

### 3.3. Співвідношення мікро- і макропор у шкірі

Оскільки лише невелика частина всіх пор в шкірі вносить помітний внесок в проникність, то і значення  $m$  в (3.12) може не збігатися із загальною об'ємною пористістю зразків. За цією ознакою можна ввести (зрозуміло, в значній мірі умовно) диференціацію пор в шкірі на мікро- і макропори і використовувати дані за повітропроникності і за проникністю шкіри для рідин для визначення співвідношення між об'ємним вмістом мікро- і макропор в шкірі.

Оскільки вид функції розподілу можна наближено вважати стандартним в області макропор для шкіри, величина  $r_{\min}$  визначається величиною  $\Delta P$  згідно з формулою (3.17), а величина  $r_{\max}$  визначається

безпосередньо (наприклад, згадуваним в п. 2.5 методом «першої бульбашки»), то  $r^2$  завжди можна обчислити за формулою (3.18). Тоді з вимірних значень  $K$  можна обчислити величину пористості зразка  $m_{\max}$ , відповідну області фільтрації пор (макропор) за формулою (3.12), якій можна надати вигляду:

$$m_{\max} = \frac{8K}{\bar{r}^2} \quad (3.19)$$

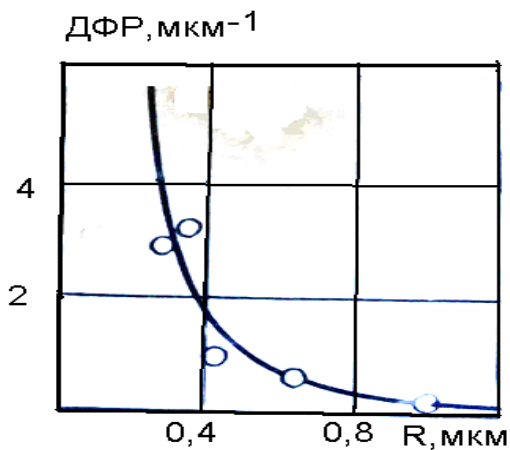


Рис. 3.1. – Функція розподілу пор за радіусами для хромової шкіри

Визначивши таким шляхом внесок макропор, можна потім знайти і внесок мікропор, віднімаючи  $m_{\max}$  із загальної об'ємної пористості зразка  $m$ , яку можна визначити стандартним методом [75].

Проникність в цих дослідках слід вимірювати при такому тиску, при якому вносять вклад всі макропори. Як показує розрахунок за формулою (I.ІІ), вся область макропор до  $r_{\min} = 0,1$  мкм бере участь в проникності для гасу при  $\Delta P = 5$  атм. Однак для багатьох зразків, в яких переважають пори з  $r = 0,2$  мкм і більше, можна використовувати і більш низький тиск. Дані по проникності шкір при таких тисках, отримані описаними вище методом, представлені в табл. 11. Тут же наведені значення товщини зразків  $d$  і обчислені величини  $r^2$ . Розрахунок  $r^2$  розглянемо на прикладі шкіри хромого дублення.

На рис. 3.1 показаний вид функції розподілу  $f(r)$ , отриманий методом «продавлювання гасом». Вважаючи  $r_{\min} = 0,21$  мкм, використовуємо  $\Delta P = 2,5$  кгс/см<sup>2</sup>. З умови нормування для  $f(r)$  за графіком знаходимо  $r_{\min} = 0,6$  мкм.

Визначаючи  $r^2$  графічним способом, по площі під кривою  $f(r)$  знаходимо  $r^2 = 0,12$  мкм<sup>2</sup>. Це значення і наведено в табл. 3.2. Найбільша величина ( $r^2 = 0,51$  мкм<sup>2</sup>) знайдена для шкір синтанного дублення, дещо менші значення – для шкір комбінованого дублення. Оздоблювальні операції призводять до значного зменшення  $r^2$  (як вказувалося в п. 2.5, це пояснюється зменшенням кількості великих пор в шкірі). Зауважимо, що величини  $r_{\max}$ , які визначаються з умов нормування для  $f(r)$ , дещо відрізняються від знайдених методом «першої бульбашки», що зумовлено відмінностями застосовуваних перепадів тисків в цих методах. При збільшенні перепаду тиску співвідношення макро- і мікропор в шкірі, обчислення з виду  $f(r)$  по проникності шкірив проникність включається все більш дрібні пори (аж до  $r = 0,1$  мкм); при цьому вимірювання проникності дає більш стабільні результати. Оскільки на утримання великих пор значний вплив робить технологія обробки, то число дрібних макропор є більш стабільною характеристикою шкіри.

З викладеного випливає, що для отримання відтворюваних даних про проникність шкір слід застосовувати великі перепади тисків (до 5 кгс/см<sup>2</sup>).

Визначивши таким шляхом величини  $r^2$ , можна потім обчислити по вимірним значенням  $K$  величини вкладу макропор в загальну пористість  $m_{\max} = \frac{V_{\max}}{V_0}$  за формулою (3.19). Результати цих розрахунків також наведені в таблиці 11, поряд з величинами вкладу мікропор в пористість  $m_{\min} = m - m_{\max}$ . Для різних шкір значення  $m_{\max}$  істотно відрізняються, особливо для шкір хромового і комбінованого видів дублення: хромові шкіри є більш дрібнопористими при однаковій загальній пористості. Цей результат добре узгоджується із загальноприйнятими уявленнями про характер взаємодії колагену з розчинами дублячих речовин. Більш дрібні молекули хромового дубителя легко проникають в дрібні пори, що дають великий внесок в питому поверхню шкіри (див. нижче, п. 3.4). При цьому. За Г. І. Кутянину

[33,38], утворюється велика кількість «хромових містків», що визначають велику інтенсивність між ланцюгового скріплення.

Таблиця 3.2

Співвідношення мікро- і макропор у шкірі,  
обчислення з виду  $f(r)$  (за проникненістю)

Вид дублення	Вид шкіри	$\bar{r}^2$							
		0.8	5.0	15	0.15	0.28	0.5	0.25	0.03
Комбіноване	Чепрак, готова шкіра	0.8	5.0	15	0.15	0.28	0.5	0.25	0.03
Комбіноване	Порожниста готова шкіра	3.12.	5.0	15	0.08	0.35	0.28	0.22	0.13
Комбіноване	Чепрак, після наповнення	4.88	4.7	30	0.11	0.38	0.74	0.18	0.20
Комбіноване	Чепрак, після дублення	9.78	4.5	15	0.27	0.32	0.58	0.05	0.27
Хромове	Верх	10.4	4.9	15	0.12	0.43	0.18	0.24	0.19
Синтанне	Чепрак	15.26	2.45	15	0.51	0.40	0.25	0.22	0.18

Дані табл. 3.2 ілюструють також великий вплив процесів вироблення шкіри на співвідношення мікро- і макропор. Так, для чепрачних шкір відносний вміст макропор в процесі вироблення сильно зменшується. Підтверджується також зроблений вище висновок про більш дрібнодисперсній структурі чепрачних шкір в порівнянні з порожнистою. Отримані дані добре узгоджуються також з результатами дослідження гігроскопічності шкір (див. нижче п. 4.4).

### 3.4. Визначення питомої поверхні натуральної шкіри

Отримані дані про мікроструктуру шкір дає можливість теоретично оцінити величину питомої поверхні шкір і порівняти цю оцінку з

експериментальними даними. Як вказувалося в п. 2, зручним методом оцінки величини питомої поверхні  $\Sigma$  при відомій величині повітропроникності є застосування формули Козені (1.4). Використовуючи отримане вище вираз для  $K$  (3.12) і вважаючи  $c = 0,5$  для круглого перетину пор (в «капілярній» моделі), із (1.4) отримаємо формулу для оцінки  $\Sigma$ :

$$\Sigma = \frac{2m}{\sqrt{r^2}} \quad (3.20)$$

За даними табл. 3.2 величина  $\sqrt{r^2}$  для області макропор коливається в межах  $0,3 \div 0,7$  мкм для різних шкірах, при значеннях пористості  $m_{\max} = 0,1 \div 0,3$ . Вважаючи для оцінки в середньому  $\sqrt{r^2} = 0,2$ , отримаємо наступну оцінку питомої поверхні макропор:

$$\Sigma_{\max} = \frac{2 \times 0,2}{0,5} \times 10^6 m^{-1} = 0,8 \times 10^6 m^{-1} \quad (3.21)$$

Аналогічним шляхом, вважаючи для області макропор  $\sqrt{r^2} = 100 \text{ \AA}$  ( $10^{-8} \text{ м}$ ) і значення  $m_{\max} = 0,2$  за даними табл. 3.2, отримаємо оцінку питомої поверхні шкіри в області мікропор:

$$\Sigma_{\max} = \frac{2 \times 0,2}{10^{-8}} m^{-1} = 40 \times 10^6 m^{-1} \quad (3.22)$$

Для зручності порівняння з літературними даними висловимо ці величини в  $\text{м}^2/\text{г}$  шляхом ділення на щільність в  $\text{кг}/\text{м}^3$  (і потім ще на 1000); тоді отримаємо оцінки  $0,6$  і  $40 \text{ м}^2/\text{г}$  для макро- і мікропор відповідно.

Для експериментальної перевірки цих теоретичних оцінок в цій роботі використовувався метод кидання голки на мікрофотографію зрізу шкіри [98]. Зрізи шкіри виготовлялися на заморожуючому мікротому, а фотографії



зрізів – на поляризаційному мікроскопі при збільшенні  $n = 500$ . Типова фотографія зрізу представлена на рис. 3.2 (щоб уникнути підскакування голки фотографія містилася на щільному матеріалі). Питому поверхню визначали за формулою [93]:

$$\Sigma = \frac{4mC_0}{e^0 h} n, \quad (3.23)$$

де  $C_0$  – число випадків перетину голкою контура пори;  $h$  – число влучень обох кінців голки всередину пори. Експерименти дали значення  $\Sigma$  в межах 15 – 20 м<sup>2</sup>/г, що добре узгоджуються зі зробленими вище оцінками.

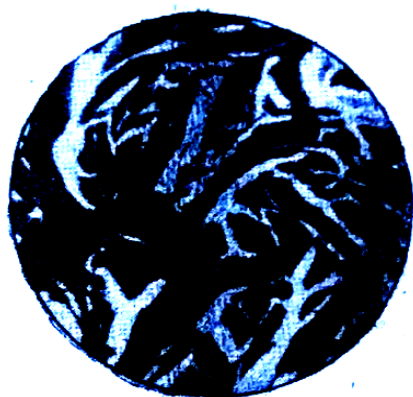


Рис. 3.2. Фотографія мікрорізу шкіри, збільшення  $\times 500$

Порівняємо ці результати з літературними даними. У роботах [34; 35] питома поверхня шкіри визначалася по сорбції інертних парів бензолу і н – гексану з розрахунком  $\Sigma$  за методом Кисельова. Були отримані значення  $\Sigma = 8$  і 30 м<sup>2</sup>/г для цих двох адсорбатів. Обидва значення знаходяться в згоді зі зробленими вище теоретичними оцінками. Однак викладений метод теоретичної оцінки володіє істотною перевагою, а саме можливістю визначення  $\Sigma$

окремо для областей мікро- і макропор. Величина  $\Sigma$  для області мікропор більше ніж на порядок перевищує величину  $\Sigma$  для макропор, що характеризує розвинену бідисперсну структуру натуральної шкіри.

### Висновок до розділу 3.

Отримані в цьому розділі дані по проникності шкіри і методи її теоретичної оцінки можуть бути використані при інженерних розрахунках в практиці шкіряного виробництва.

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МІКРОСТРУКТУРИ НА ПРОЦЕСИ ОБВОДНЕННЯ ШКІРИ

#### 4.1. Визначення гідрофільності поверхні шкіри на основі теорії капілярного вбирання

У п. 1.8 було розглянуто запропонований в літературі метод визначення гідрофільності (заходи змочування) поверхні шкіри на основі теорії капілярного всмоктування для модельних пористих тіл; був зроблений висновок про перспективність застосування цього методу для визначення гідрофільності поверхні шкіри, при відповідному удосконаленні методики. У цьому розділу на основі викладених вище даних про мікроструктуру шкіри буде побудована спрощена теорія капілярного всмоктування води в шкіру і її практичне використання, зокрема, і до визначення міри змочування поверхні шкіри.

У п. 1.8 було проведено вираз (1.14) для швидкості підйому  $\frac{de}{dt}$  змочуваної рідини у одиночного капіляра, з урахуванням дії сил тяжіння. При радіусах капілярів  $r = 1$  мкм (що характерно для макропор в шкірі) дією сил тяжіння можна знехтувати; тоді (1.14) переходить у вираз (1.19), яке зручно переписувати у вигляді:

$$\frac{de}{dt} = C_1 \frac{r}{e}, \quad (4.1)$$

де величина

$$C_1 = \text{const.} \quad (4.2)$$

є постійною в умовах досліду і визначається природою рідини і мірою змочування нею стінок капіляра. Розв'язання цього диференціального рівняння має вигляд (1.20); цей вислів, з урахуванням позначення (4.2), буде мати наступний вигляд:

$$\ell = \sqrt{2C_1 r t}. \quad (4.3)$$

Застосуємо тепер ці результати для опису процесу капілярного всмоктування рідини в шкіру. Для цього приймемо «капілярну» модель структури шкіри (рис.1.1), характеристики якої ( $f(r)$ ,  $m$ ,  $r_{\min}$ ,  $r_{\max}$ ) вважатимемо відомими. Процес капілярного вбирання представимо як підйом рідини по капілярах з різними швидкостями, які залежать від радіуса капіляра за формулою (4.1).

Введемо тепер нову величину – коефіцієнт заповнення  $n$ -го капіляра  $\alpha_n$  за формулою:

$$\alpha_n = \frac{e_n}{d}, \quad (4.4)$$

де  $d$  – довжина капіляра;  $e_n$  – довжина його заповненої водою частини.

У початковий момент часу ( $t = 0$ ) всі  $\alpha_i = 0$ . Починаючи з певного моменту часу  $t'$  (див. нижче) в зразку, представленому «капілярною» моделлю, будуть перебувати як частково ( $\alpha_n < 1$ ) так і повністю ( $\alpha_n = 1$ ) заповнені водою капіляри. Повністю заповнені будуть всі капіляри з  $r \geq r_m$ , причому величина «прикордонного» радіусу  $r_m$  визначається з умови  $\alpha_m = 1$ , або:

$$\frac{e_n}{d} = 1, \quad (4.5)$$

звідки для  $r_m$  :

$$r_m = \frac{d^2}{2c_1} \times \frac{1}{t} \quad (4.6)$$

Якщо замість  $r_m$  підставити в (4.5) значення  $r_{\max}$ , то ми отримаємо рівняння для знаходження моменту часу  $t'$  з якого в зразку будуть знаходитися повністю заповнені водою капіляри:

$$t' = \frac{d^2}{2c_1 r_{\max}} \quad (4.7)$$

При збільшенні  $t$  величина  $r_m$  зменшиться від  $r_{\max}$  до  $r_{\min}$ . При  $r_m = r_{\min}$  всі капіляри виявляються заповненими, і в процесі капілярного всмоктування можна вважати закінченим. Відповідний момент часу  $t''$  визначається з умови (4.7) при підстановці в нього замість  $r_m$  величини  $r_{\min}$ :

$$t'' = \frac{d^2}{2c_1 r_{\min}} \quad (4.8)$$

Використовуючи визначення (4.4) коефіцієнта заповнення пор в будь-який момент часу  $t$ , можна розрахувати залежність капілярної вологості зразка  $W_k$  від часу. Для цього застосуємо метод, використаний в п. 3.1 – розбиття всіх капілярів на групи з приблизно однаковими радіусами в інтервалах  $(r, r_i + \Delta r_i)$ , причому  $\Delta r_i \ll r_i$ ; для кожної групи в даний момент  $t$  будуть приблизно однакові коефіцієнти заповнення  $\alpha_i$ . Тоді, згідно з визначенням вмісту води, можна написати:

$$W_k = \frac{P_b}{P_c} = \frac{g\rho_b V_b}{g\rho_c V_c} = \frac{g\rho_b s_p d \sum_i \alpha_i \Delta S_i}{g\rho_c d(s_o - s_p)} = \frac{\rho_b m}{\rho_c (1-m)} \sum \alpha_i f(r_i) \Delta r_i, \quad (4.9)$$

де всі позначення колишні, індекс «в» відноситься до води, індекс «с» – до «сухої речовини» шкіри. Переходячи, як і в п. 3.1 до безперервного розподілу пор за радіусами, отримаємо замість суми в (4.9) інтеграл  $\int_{r_{min}}^{r_{max}} \alpha(r)f(r)dr$ , тому:

$$W_k = \frac{\rho_b}{\rho_c} \frac{m}{1-m} \int_{r_{min}}^{r_{max}} \alpha(r)f(r)dr. \quad (4.10)$$

Починаючи з моменту часу  $t'$ , як розглянуто вище, в зразку є повністю ( $\alpha = 1$ ) і частково ( $\alpha < 1$ ) заповнені капіляри, причому «прикордонний» радіус  $r_m$ , що розділяє їх, визначається виразом (4.6). Тому при  $t \geq t'$  інтеграл в (4.10) слід представляти у вигляді суми двох доданків, в одному з яких (з межами  $r_{min}$  і  $r_m$ ) треба замінити вираз (4.4), а в іншому з межами ( $r_m$  і  $r_{max}$ ) треба покласти  $\alpha = 1$ . Остаточоно отримаємо:

$$W_k(t \geq t') = \frac{\rho_b}{\rho_c} \frac{m}{1-m} \int_{r_{min}}^{r_{max}} \sqrt{r}f(r)dr + \int_{r_{min}}^{r_{max}} f(r)dr. \quad (4.11)$$

При  $t < t'$  заповнених капілярів в зразку немає, і залишається тільки перший доданок, з межами інтегрування від  $r_{min}$  до  $r_{max}$ . Його можна записати у вигляді:

$$W_k = K\sqrt{t}, \quad (4.12)$$

де

$$K = \text{const}. \quad (4.12a)$$

Таким чином, розрахунок на основі «капілярної» моделі призводить до залежності виду  $W_k \sim \sqrt{t}$  для ранньої стадії процесу обводнення, яка, як зазначалося в п. 1.8, спостерігалася експериментально для багатьох капілярно – пористих тіл.

При  $t \rightarrow t'$  перший доданок в (4.11) прагне до 0, а другий дає граничне значення капілярного вологоутримання  $W_{\infty}$ :

$$W_{\infty} = \frac{\rho_b}{\rho_c} \frac{m}{1-m}. \quad (4.13)$$

У цьому наближеному розрахунку не враховувалося набрякання, яке призводить до зменшення загального обсягу пор і до зміни виду функції розподілу  $f(r)$ , як було викладено в п. 2.4. Тому результати розрахунку застосовні тільки до таких процесів, в яких набрякання не дуже велике, і воно не встигає помітно змінити структурні характеристики зразків шкіри.

В умовах застосування формули (4.12) по експериментальній залежності виду  $W_k \sim \sqrt{t}$  можна визначити міру змочування поверхні шкіри  $\cos\alpha$ , так як це величина входить в  $c_1$  згідно з (4.2), а тому і в  $K$  за (4.12а). У цьому полягає сутність запропонованого методу оцінки заходів міри змочування шкіри на основі теорії капілярного всмоктування рідини в шкіру.

Інтеграл  $T_0$ , що входить в перший доданок в правій частині (4.11), можна обчислити при відомих характеристиках пористої структури –  $f(r)$ ,  $r_{min}$ ,  $r_{max}$ .

Наприклад, для області макропор, використовуючи експериментальні дані по  $f(r)$ . Отриманий в п. 2.4, цей інтеграл можна оцінити таким чином:

$$T_0 = \int_{r_{min}}^{r_{max}} \sqrt{r} f(r) dr = \int_{0.2}^{1.5} \sqrt{r} f(r) dr = 8 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1/2}. \quad (4.14)$$

Внеском області мікропор наближено можна знехтувати, оскільки рух рідини в цих порах зовсім інший – ефузійний, тобто досить повільного характеру [47].

З формули (4.12a) для константи  $K$  знаходимо вираз для оцінки міри змочування по експериментальним кривим  $W_k(t)$  вигляду (4.12):

$$\cos\alpha = \frac{2\eta}{G} \left( \frac{\rho_c}{\rho_b} \frac{m}{1-m} \frac{d}{T_0} K \right)^2. \quad (4.15)$$

Таким шляхом визначається деяке «ефективне» змочування, залежне не тільки від гідрофільності поверхні шкіри (як «справжнє» змочування), але також від інших факторів, що впливають на кінетику обводнення шкіри – наприклад від характеру покриття, товщини зразка, пористості і та ін.

«Ефективне» змочування визначалося експериментально описаним методом для зразків заводського вироблення хром-рослинного і синтанового видів дублення. Типові залежності  $W_k(\sqrt{t})$ , які дійсно виявляються лінійними відповідно з (4.12), на ранній стадії процесу обводнення, будуть далі представлені на рис. 4.1.

«Ефективне змочування», оцінене за нахилам цих прямих, становить для шкір хром-рослинного дублення  $5 \times 10^{-3}$ , для шкір синтанового дублення –  $4 \times 10^{-4}$ . Дані для зразків різної пористості разом з їх основними фізичними характеристиками зведені в табл. 4.1.

Крім зазначених вище чинників, на «ефективне» змочування впливає так само ступінь зволоження стінок капілярів в шкірі до моменту початку процесів обводнення. Тому змочування може мінятися в результаті технологічних операцій дублення, жирування та ін. Слід рахуватися також з явищем гістерезису змочування, описаним в літературі.

Значення змочування для різних видів шкіри

№ з/п	Дублення	Пористість	Товщина, см	Густина, г/см <sup>3</sup>	Справжня густина, г/см <sup>3</sup>	Тангенс кута нахилу	Змочування
1	Хром-роsl.	0.80	0.32	1.00	1.43	0.20	$7.8 \times 10^{-3}$
2	Синтанне	0.44	0.33	0.78	1.39	0.013	$2.7 \times 10^{-4}$
3	Хром-роsl.	0.28	0.36	1.04	1.44	0.018	$2.3 \times 10^{-3}$
4	Синтанне	0.40	0.30	0.80	1.33	0.015	$4.4 \times 10^{-4}$
5	Хром-роsl.	0.35	0.34	0.90	1.39	0.0125	$6.8 \times 10^{-4}$
6	Синтанне	0.46	0.29	0.71	1.32	0.005	$2.9 \times 10^{-5}$

Одною з переваг запропонованого методу оцінки заходів змочування поверхні шкіри в порівнянні з описаним в [38] (див. 1.8) є відсутність необхідності додаткових дослідів з бензолом. Крім того, визначення обсягу просоченої рідини проводиться ваговим методом, що дозволяє істотно підвищити точність вимірювання; це істотно, оскільки вимірювальна величина дуже мала (див. табл.12).

Визначення  $\cos\alpha$  буде використано нижче при встановленні взаємозв'язку 2-годинного та 24-годинного вологоємностей; крім того, це визначення має практичне значення для технології покривного фарбування, так як величина  $\cos\alpha$  характеризує глибину проникнення фарби і адгезію покриття.

#### 4.2. Визначення тривалості процесу заповнення пор рідиною

Отримані вище результати дають можливість визначати тривалість процесу заповнення пор в шкірі рідиною, тобто тривалість процесу капілярного всмоктування при обводнюванні шкіри. Для практики шкіряного виробництва визначення моменту повного проникнення в пори шкіри води або розчину полімеру становить великий інтерес. До теперішнього часу



методи теоретичного розрахунку тривалості процесу капілярного просочення практично були відсутні.

У п. 4.1 було отримано вираз (4.8) для моменту часу  $t''$ , коли найдрібніші пори з  $r_{\min}$  виявляються заповненими. Підставляючи в нього вираз (4.2) для  $C_1$  і замінюючи позначення  $t''$  на  $t_{k\infty}$ , що має більш наочний сенс (момент досягнення граничного значення  $W_{k\infty}$ ), перепишемо формулу (4.8) у вигляді:

$$t_{k\infty} = \frac{2d^2\eta}{G\cos\alpha r_{\min}} \quad (4.15a)$$

Замінюючи  $\cos\alpha$  його вираз (4.15) і враховуючи формулу (4.15) для  $W_{k\infty}$ , наведемо (4.15a) до вигляду:

$$t_{k\infty} = \frac{W_{k\infty}^2 T_0^2}{K^2 r_{\min}} = \frac{W_{k\infty}^2 T_0^2}{\left(\frac{W_k}{\sqrt{t}}\right)^2 r_m} \quad (4.16)$$

де величина  $T_0$  визначається виразом (4.14), а  $K$  визначається експериментально за нахилом лінійної залежності  $W_k(\sqrt{t})$ , формула (4.16) досить проста і зручна для практичних розрахунків. Граничну капілярну вологоємності також можна визначити дослідним шляхом, наприклад, просочуючи шкіру гасом і зважуючи зразок до і після просочення, з подальшим обчисленням  $W_{k\infty}$  за формулою типу (4.13):

$$W_{k\infty} = \frac{\rho_B m}{\rho_K 1-m}, \quad (4.17)$$

де  $\rho_k$  – густина гасу ( $\rho_k = 0,8 \text{ г/см}^3$ ),  $P_k$  і  $P_c$  – вага зразка, просоченого гасом, і сухого зразка, відповідно. Величину  $r_{\min}$ , на основі отриманих в п. 2.4 даних, для області макропор можна наближено покласти рівною 0,2 мкм.

Справедливість самої формули (4.16) також можна перевірити експериментально, визначаючи  $t_{k\infty}$  дослідним шляхом, за моментом припинення швидкого приросту ваги зразка при обводнюванні.

Для досліджень були взяті зразки підошовної шкіри різних видів дублення і зразки (№5, 6) шкіри для верху взуття, виготовлені на різних заводах. Склад дубителів був наступний.

Зразок №1: 4%  $Z_2O_2$  і 20% синтанів (із них №3 – 50%, №12 – 25%, №2 – 50%).

Зразок №2: 7%  $Z_2O_2$ ; 0,6%  $Cr_2O_3$ ; 15% синтанів.

Зразок №3:  $Cr_2O_3$  – 0,8%;  $TiO_2$  – 1%;  $Z_2O_2$  – 5%.,

Зразок №4: чисто рослинного дублення.

Зразки розміром  $4 \times 4$  см<sup>2</sup> висушувалися в сушильній шафі до постійної ваги. Одні половинки просочувалися гасом і використовувалися для визначення граничної капілярної вологоємності за формулою (4.17). Інші половинки використовувалися для визначення величини  $K$  і для знаходження тривалості процесу вбирання  $t_{k\infty}$ . Результати дослідів наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Дослідження фізико-хімічних показників шкіри різних видів дублення

Дублення	$W_{k\infty}$	$W_t \setminus t^{1/2}$	$t_{k\infty}$
Синтанне 1	0,60	$\text{tg } \alpha = 20^\circ\text{C}$	38 с
Синтанне 2	0,72	$\text{tg } \alpha = 25^\circ\text{C}$	49 с
Хромове	0,81	$\text{tg } \alpha = 12^\circ\text{C}$	622 с
Хром-рослинне	0,67	$\text{tg } \alpha = 28^\circ\text{C}$	548 с

З даних табл. 4.2 видно, що взяті зразки сильно відрізняються за гідрофільністю, що пояснюється впливом технології вироблення на «ефективне» змочування, зазначене вище. Величини  $t_{k\infty}$  спостерігалися від 38 с до 6220 с. Величина  $r_{\min}$  (при  $T_0$  з (4.14), обчислена за знайденим

значенням  $t_{k\infty}$ , дійсно близька до 0,2 мкм для всіх зразків, що підтверджує справедливість викладеної вище наближеної теорії (в зазначених межах її застосовності). Можливість використання при всіх розрахунках єдиної величини  $T_0$  підтверджує висновок п. 2.4 про «універсальний» характер функції розподілу  $f(r)$  для натуральних шкір. Формулу (4.16) можна застосувати для контролю деяких технологічних операцій, в яких має місце просочення шкіри (зволоження окункою, імпрегніруванням та ін.).

### 4.3. Визначення загальної пористості без визначення обсягу зразка

Отримані в п. 4.1 формули можуть бути використані і для ряду інших технологічних розрахунків. Одним з можливих додатків теорії п. 4.1 є визначення загальної пористості зразка  $m$  – однієї з найважливіших характеристик шкіри, що визначають її фізичні та гігієнічні властивості.

З визначення величини  $m$  видно, що основною складністю при знаходженні пористості є визначення об'єму зразка шкіри, особливо для тонких шкір (верх взуття). Різні методи визначення об'єму шкіри містять різні джерела значної похибки; наприклад, при застосуванні методу витіснення гасу похибка в основному обумовлена неповним обсушуванням поверхні зразка. Одним із шляхів подолання цієї проблеми є запропонований нижче метод визначення загальної пористості без визначення об'єму, заснований на застосуванні формул теорії п. 4.1.

З формули (4.13), яка застосовується для визначення капілярного вмісту будь-якої рідини (зрозуміло, при заміні  $\rho_b$  на  $\rho_k$  для різних рідин), можна визначити  $m$  наступним чином:

$$m = \frac{\rho_c W_{k\infty}}{\rho_k + \rho_t W_{k\infty}} \quad (4.18)$$

Граничне значення вмісту вологи в порах можна визначити експериментальним шляхом вимірюванням приросту сухого зразка шкіри

при його просоченні гасом з подальшим розрахунком за формулою (4.17) (з заміною  $\rho_b$  на  $\rho_k$ ). Величину «істинної» щільності  $\rho_c$  визначити складніше. Однак величина  $\rho_c$  для різних шкір вимірюється в не дуже широких межах і, крім того, входить і в чисельник, і в знаменник формули (4.18); тому, не вносячи великої помилки, її можна замінити середнім значенням. Для щільних шкір дійсна густина знаходиться в межах 1,4 – 1,9 г/см<sup>3</sup> [66], і, підставляючи замість  $\rho_c$  його середнє значення 1,65 г/см<sup>3</sup>, замість (4.18) отримаємо (якщо використовується гас):

$$m = \frac{1.65Wk_{\infty}}{1.65Wk_{\infty} + 0.8} \cdot \quad (4.19)$$

Для різних шкір  $\rho_c$  знаходиться в межах 1,26 – 1,46 г/см<sup>3</sup>, і, підставляючи замість  $\rho_c$  середнє значення 1,36 г/см<sup>3</sup>, з (4.18) знаходимо:

$$m = \frac{1.36Wk_{\infty}}{1.36Wk_{\infty} + 0.8} \cdot \quad (4.20)$$

Розрахунок показує, що помилка через заміну  $\rho_c$  її середнім значенням в обох випадках не перевищує 5%. Запропонований метод визначення загальної пористості повинен виявитися особливо корисним для оцінки пористості м'яких шкір, для яких, як зазначалося вище, визначення об'єму зразків дається важко.

#### 4.4. Вологоємність (намочуваність) і гігроскопічність шкіри

На основі викладених в п. п. 1.5 і 1.6 даних за видами і формами зв'язку вологи в шкірі приблизно уявимо вологоємність шкіри як суму капілярного (об'ємного) вологовмісту (включаючи вологу набрякання) і вмісту вологи гідратації (зв'язаної вологи). Ці дві форми зв'язку різко відрізняються за енергією, тобто по міцності зв'язку зі шкірою. Таке уявлення є зручним з

практичної точки зору, так як капілярну вологоємність можна виразити через пористість і функцію розподілу  $f(r)$  (з урахуванням впливу набрякання), як описано вище, а вміст води гідратації оцінюється різними способами (див. п. 1.6 і п. 4.5). Співвідношення капілярної вологоємності  $W_k$  і вмісту води гідратації  $W_g$  робить вирішальний вплив на фізико-механічні властивості шкіри; так, вище було показано, що на зносостійкість шкіри визначальний вплив робить величина  $W_g$ , а на проникність – величина  $W_k$ .

На підставі викладеного надамо показник вологоємності шкіри в наступному вираженні:

$$B = W_g + W_k . \quad (4.21)$$

Таке визначення вологоємності зручно при розгляді процесів обробки шкір розчинами полімерів або при наповненні, оскільки дає можливість з'ясувати, за рахунок чого при цих операціях зменшується намочуваність: за рахунок зменшення обсягу пор (тобто за рахунок  $W_k$ ) або ж через блокування центрів гідратації в структурі шкіри полімерами (тобто за рахунок  $W_g$ ).

Очевидно, що при визначенні показник вологоємності у вигляді (4.21) його величина залежить від тривалості зволоження. Величину 24-годинний вологоємності  $B_{24}$ , що характеризує граничний вологовміст зразка (після повного зволоження), можна представити виразом:

$$B_{24} = W_{k\infty} + W_g , \quad (4.22)$$

де величини  $W_{k\infty}$  і  $W_g$  характеризують граничні значення вмісту капілярної води і води гідратації, відповідно.

При 2-годинному зволоженні, як показують експерименти, досягається гранична капілярна вологоємність  $W_{k\infty}$ , але вміст води гідратації  $W_{g2}$  ще не

досягає граничного значення  $W_g$ . Тому 2-годинну вологоємність можна визначити виразом:

$$B_2 = W_{\infty} + W_{g2} . \quad (4.23)$$

Зв'язок між 24-годинною і 2-годинною вологоємністю можна встановити на основі експериментальних досліджень; це питання буде детально досліджено нижче, в п. 4.5.

На основі визначення (4.23) показником 24-годинної вологоємності можна надати об'єктивний кількісний характер. Дійсно, величина  $W_{\infty}$  виражається формулою (4.13) через загальну пористість  $m$ . Граничний вміст води гідратації  $W_g$ , який, відповідно до викладеного в п. 1.6, характеризує кількість гідрофільного колагену в одиниці об'єму сухої речовини шкіри, можна представити виразом:

$$W_g = \frac{\rho_g}{\rho_c} = \frac{\rho_b}{\rho_c} \frac{V_b}{V_c} = \frac{\rho_b}{\rho_c} \chi , \quad (4.24)$$

де введено безрозмірний коефіцієнт  $\chi$ , який показує скільки об'ємних частин води приєднується однією об'ємною часткою сухої речовини.

Коефіцієнт  $\chi$  залежить від гідрофільності шкіри і, отже, від виду дублення та інших технологічних операцій вироблення шкіри, а від загальної пористості зразків не залежить. Це відповідає відомим експериментальним фактам – криві рівноважної вологості в умовах сорбції води з повітря не залежать від топографічної ділянки, пористості з яких взято зразок.

Кількість зв'язаної води, що приєднується шкірою, залежить від показника «гольєвої речовини». Оскільки коефіцієнт  $\chi$ , який характеризує об'єм води, упродовж часу в шкіру, то показник «гольєвої речовини» легко зв'язати з величиною  $\chi$  (цей коефіцієнт показує скільки частин води може

приєднати одна частина сухої речовини) і вологоємністю (намочуваністю); тим самим цей показник набуває об'єктивного кількісного вираження.

З викладеного ясно, що представляє інтерес визначити значення коефіцієнта  $\chi$  для різних видів шкіри. Для цієї мети в даній роботі були взяті зразки змішаного і синтанного видів дублення, які піддавалося багаторазовому зволоженню; пористість зразків визначалася загальноприйнятим методом [75]. Використовувався описаний в п. 2.1 метод половинок. Одні половинки просочувалися гасом з метою визначення величини  $W_{\text{коо}}$ , як було описано в п. 4.2, другі половинки використовувалися для визначення  $B_{24}$ . Потім визначалася величина  $W_g$  за формулою (4.23). Отримані значення відношення  $\frac{W_g}{W_{\text{коо}}}$  в залежності від загальної пористості  $m$  представлені на рис. 4.1. На цьому ж малюнку суцільною кривою представлена розрахункова залежність  $\frac{W_g}{W_{\text{коо}}}(m)$  отримана при  $\chi = 0,55$  за формулою, що є наслідком виразів (4.13) і (4.25):

$$\frac{W_g}{W_{\text{коо}}} = \frac{1-m}{m} \chi . \quad (4.25)$$

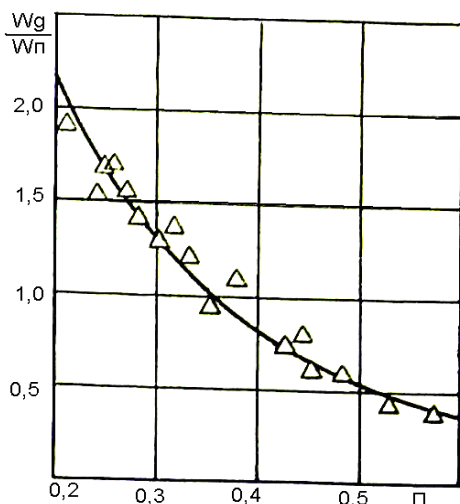


Рис. 4.1. Залежність вологи капілярної гідратації від пористості

Добра відповідність розрахункової кривої з експериментальними точками свідчить про правильність викладених теоретичних уявлень і про точність визначення коефіцієнта  $\chi$ . Значення  $\chi = 0,55$  означає, що одиниця об'єму сухої речовини шкіри приєднує майже половину одиниці об'єму води. Ці результати знаходяться в згоді з літературними даними, викладеними в п. 1.6.

На підставі отриманих вище формул кількісне вираження для 24-годинної вологоємності можна представити у вигляді:

$$B_{24} = \frac{\rho_b (1-m) x + m}{\rho_c (1-m)}, \quad (4.26)$$

Це визначення особливо зручне для практичних застосувань, зокрема, для швидкої оцінки  $B_{24}$  для зразка з відомою пористістю в умовах шкіряного виробництва.

Результати розрахунків граничних значень вологовмісту  $W_{k\infty}$  і  $W_g$  за отриманими вище формулами представлені в табл. 4.3 для різних зразків шкіри. З даних таблиці видно, що зразки хромового дублення містять найбільшу кількість води гідратації; це узгоджується з відомими теоретичними уявленнями про великий вміст гідрофільного колагену в одиниці об'єму цих шкір.

Отримані формули вирішують поставлене завдання про об'єктивний кількісний вираз показників вологоємності (намочуваності) через характеристики мікроструктури шкіри і про встановлення взаємозв'язку між цими показниками.

Розглянемо тепер питання про об'єктивне кількісне вираження показника гігроскопічності шкіри. Відомо, що максимальна гігроскопічна вологоємність шкіри є величина постійна, що визначається кількістю мікропор в шкірі з  $r \leq 0,1$  мкм [35]. При однаковій величині  $W_g$  гігроскопічність хромових шкір вище, ніж червонодубних, що можна пояснити великою кількістю мікропор в хромових шкірах; в мікропорах відбувається сорбція води з повітря [35], що і визначає гігроскопічність шкіри.



Співвідношення об'ємної і зв'язаної вологи в шкірі

№ з/п	Дублення	Пористість	Густина, г/см <sup>3</sup>	$W_{\infty}$	$W_g$
1	Хром-роsl.	0.23	1.10	0.21	0.35
2	Синтанне	0.34	0.91	0.37	0.40
3	Хром-роsl.	0.47	0.70	0.66	0.57
4	Хром-роsl.	0.27	1.00	0.27	0.33
5	Синтанне	0.31	0.93	0.33	0.37
6	Хром-роsl.	0.44	0.71	0.62	0.60

Ввівши допущення, що при цьому процесі капілярної конденсації в мікропорах кількість вологи набування наближено пропорційна зменшенню об'єму у мікропор (тобто волога набрякання і вологовміст мікрокапілярів  $W_{\text{мік}}$  в сумі дають ту кількість вологи, яка заповнила б мікропори при відсутності їх деформування в результаті набрякання), висловимо показник гігроскопічності як величину гігроскопічної вологоємності  $W_{\Gamma}$  наступним чином:

$$W_{\Gamma} = W_g + W_{\text{мік}} . \quad (4.27)$$

Таке уявлення показника гігроскопічності надає йому ясний об'єктивний сенс і підтверджується міркуваннями, викладеними нижче.

За допомогою формул (4.23) і (4.28) вологовміст в мікропорах  $W_{\text{мік}}$  можна записати у вигляді:

$$W_{\text{мік}} = W_{\Gamma} - W_g = W_{\Gamma} + W_{\infty} - B_{24} . \quad (4.28)$$

У цій формулі всі величини можуть бути точно визначені ваговим методом, що дозволяє експериментально встановити величину  $W_{\text{мік}}$ . Потім можна обчислити внесок мікропор  $m_{\text{мік}}$  в загальну пористість (див. п. 3.3) за формулою:

$$m_{\text{мік}} = \frac{V_{\text{мін}}}{V_0} = \frac{\rho}{\rho_b} W_{\text{мік}} . \quad (4.29)$$

де  $\rho$  – уявна густина зразка шкіри.

Як було показано в п. 3.3, величини  $m_{\text{мік}}$  для різних видів шкір різні, зокрема, для порожнистих (поли)  $m_{\text{мік}}$  менше, ніж для чепрачних ділянок. Таким чином, визначивши  $m_{\text{мік}}$  з даних по гігроскопічності  $W_{\text{Г}}$ , можна зіставити цю величину з даними, отриманими в п. 4.3 іншим методом, і перевірити правильність викладених теоретичних уявлень.

Вимірювання величини  $W_{\text{Г}}$  здійснювалося ексікаторним методом Ван-Бемелена, описаним вище, в п. 1.3. Зразки шкіри витримувалися 2 місяці в ексікаторах, на дні яких знаходилася дистильована вода, в яку додавалося кілька крапель сірчаної кислоти. Потім зразки зважувалися, висушувалися в сушильній шафі і знову зважувалися. Після цього зразки піддавалися 24-годинному зволоженню в кюветі з водою, після чого визначалася величина 24-годинної вологоємності (з поправкою на вимиванні). Пористість і щільність зразків визначалися загальноприйнятими методами [75] (для цього використовувалися другі половинки зразків). Значення граничної капілярної вологоємності визначалося за методом, описаним в п. 4.2.

Отримані значення  $W_{\text{мін}}$ , обчислені за формулою (4.29), і значення  $m_{\text{мік}}$  обчислені за формулою (4.30), представлені в табл. 4.3, разом зі значеннями загальної пористості для всіх зразків. Результати цього дослідження знаходяться в згоді з даними табл. 3.2 (див. п. 3.3) і дозволяють зробити ті ж висновки про співвідношення мікро- і макропор в натуральній шкірі, які були представлені в п. 3.3. Значення  $m_{\text{мік}}$  виявляються найбільшими для хромових шкір, що володіють дрібнодисперсною структурою з радіусами пор від 50 – 100 Å до 15 – 20 мкм. Така мікроструктура хромової шкіри визначає її високі фізико-механічні властивості – пружність, здатність протистояти багаторазовому вигину і опору стирання, за якими вона значно перевершує шкіру комбінованого дублення. Отримані результати узгоджуються також з

літературними даними по дослідженню гігроскопічності і вмісту вологи гідратації для хромових порошоків і дубленої танідами шкіри [89]. Для гольйового порошку, вичиненого хромовими солями, за даними А.В. Ликова [89]  $W_{\min} = 0,294$ , для вичиненої танідами – 0,176.

Таблиця 4.3

Співвідношення макро- і мікропор в шкірі, отримані по гігроскопічності

Вид дублення	Вид шкіри	$W_{\min}$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$W_{\text{коо}}$	$W_{\Gamma}$	$B_{24}$	$\frac{V_{\min}}{V_0}$	M
Хромове	Верх	0.35	0.69	0.63	0.69	0.97	0.24	0.44
Хромове	Низ	0.41	0.74	0.44	0.62	0.85	0.306	0.33
Комбіноване	Чепрак	0.23	0.78	0.37	0.70	0.84	0.18	0.29
Комбіноване	Чепрак	0.21	0.81	0.36	0.66	0.81	0.17	0.29
Комбіноване	Після дублення	0.04	0.80	0.40	0.49	0.85	0.03	0.32
Комбіноване	Порожниста	0.16	0.77	0.44	0.56	0.84	0.12	0.34
Синтанне	Чепрак	0.20	0.85	0.55	0.50	0.85	0.16	0.40

У роботах [43; 45] обсяг мікропор на одиницю ваги сухої речовини визначався по сорбції інертних парів (бензол, н-гексан). Для опойка було отримано значення  $\frac{V_{\min}}{m_{\text{сих}}} = 0,277$  см<sup>3</sup>/г [43], для чорної шкіри – 0,35 см<sup>3</sup>/г [45]; проте в другому випадку була частково захоплена і область макропор з радіусами до 0,2 мкм.

З даних табл. 4.3 видно так само, що в структурі колагену дермі нижньої частини живота (пола) міститься відносно мала кількість мікропор, тобто поверхня, що містить активні центри білка, які здатні приєднувати воду невелика. Звідси випливає, що зменшення обсягу мікропор веде до зниження гідрофільності шкіри.

Цей висновок погоджується з результатами роботи В.А. Кутьяніна [90], який проводив дослідження структурних змін дерми сорбційним методом [91]. Досліджувались властивості двох топографічних ділянок: ялиці – круп і нижня частина живота виявилась меншою, ніж дерма круп, на 7 – 8%.

Зроблено висновок про велику насиченість колагену в нижній частині черева гідрофобними групами або їх значної доступності; це погоджується із зробленими вище висновками про меншу кількість гідрофільних центрів білка в полі.

#### **4.5. Двогодинна вологоємність шкіри і її зв'язок із 24-годинною вологоємністю**

Як зазначалося вище, 2-годинна вологоємність може бути кількісно виражена формулою (4.24) і пов'язана з 24-годинний вологоємністю на основі спеціальних експериментальних досліджень. У багатьох роботах досліджувався вплив на 2-годинну вологоємність шкіри різних факторів – технології вироблення, числа продубити, виду дублення, ступеня ущільнення, топографічного ділянки та ін. Для з'ясування сенсу цього впливу необхідно пов'язати 2-годинну вологоємність з характеристиками мікроструктури шкіри, як було зроблено вище для 24-годинної вологоємності, і встановити взаємозв'язок цих двох показників вологоємності шкіри. Для розрахунку  $B_2$  згідно з визначенням (4.24) необхідно з'ясувати чинники, що впливають на величину  $W_{g2}$ , експериментальним шляхом. Як видно з формули (4.24), переписаною у вигляді:

$$W_{g2} = B_2 - W_{K\infty} . \quad (4.31)$$

Для цього необхідні величини  $B_2$  і  $W_{K\infty}$  визначати ваговим методом для різних зразків шкіри. У даній роботі визначення проводилося для зразків заводського вироблення, хром-рослинного і синтанного видів дублення, взятих з різних топографічних ділянок. Типова кінетика обводнення протягом 2 годин представлена на рис. 20. Результати визначення величини  $W_{g2}$  наведені в табл. 4.4.

Вміст води гідrataції після 2-годинного зволоження в шкірі

№ з/п	Дублення	$M$	$d$ , см	$\text{tg}\alpha$	2сл	$W_{g2}$	$\Gamma_{\min}$
1	Хром-роsl.	0.36	0.32	0.50	5.8	0.33	0.29
2	Синтанне	0.40	0.29	0.53	2.2	0.30	0.25
3	Хром-роsl.	0.37	0.40	0.52	7.8	0.34	0.235
4	Синтанне	0.24	0.30	0.47	6.5	0.31	0.30
5	Хром-роsl.	0.22	0.32	0.48	7.0	0.34	0.20
6	Хром-роsl.	0.33	0.28	0.50	9.9	0.34	0.23
7	Синтанне	0.37	0.280	0.48	4.35	0.29	0.21
8	Хром-роsl.	0.80	0.34	0.54	3.65	0.33	0.22
9	Хром-роsl.	0.28	0.31	0.51	8.10	0.34	0.20
10	Синтанне	0.35	0.30	0.49	2.60	0.28	0.24

Як було показано раніше величину  $W_{g2}$  зручно представити у вигляді:

$$W_{g2} = \text{tg}\alpha (7200 - t_{\infty}), \quad (4.32)$$

де коефіцієнт  $\text{tg}\alpha$  підлягає експериментальному визначенню для різних зразків шкір. Знайдені значення  $\text{tg}\alpha$  також представлені в табл. 4.5. Із цих даних видно, що величина  $\text{tg}\alpha$  для всіх досліджених зразків виявляється практично однаковою:

$$\text{tg}\alpha = (0.50 \pm 0.02) \times 10^{-4} \text{c}^{-1}. \quad (4.33)$$

Використовуючи формули (4.8) і (4.8а) для  $t_{\infty}$ , наведемо (4.32) до наступного вигляду:

$$W_{g2} = \text{tg}\alpha \left( 7200 - \frac{d^2}{2c_1 r_{\min}} \right) = \text{tg}\alpha \left( 7200 - \frac{2d^2 \eta}{G_{2\min} \cos\alpha} \right). \quad (4.34)$$

З (4.31) видно, що величина  $W_{g2}$  залежить від ефективного змочування (див. п. 4.1), звідки виходить одна з можливостей зниження  $W_{g2}$ , отже, і 2-годинної вологоємності – гідрофобізація поверхні шкіри (зниження  $\cos\alpha$ ), як внутрішньої, так і зовнішньої (див. нижче).

Дані щодо ефективного змочування шкіри наведені в п. 4.1 (див. табл. 12), результати визначення  $r_{\min}$  – в п. 4.2 (див. табл. 13 і 16). Розгляд цих даних показує, що для всіх зразків при різних наближених розрахунках можна покласти  $r_{\min} = 0,25$  мкм. Тоді при відомій товщині зразків (в описуваних експериментах  $d = 0,3$  см) можна розрахувати залежність  $W_{g2}(\cos\alpha)$  за формулою (4.34) і порівняти її з експериментальними даними. Порівняння розрахункової (суцільна лінія) і експериментальної (точки) залежностей  $W_{g2}(\cos\alpha)$  показано на рис. 4.2; обидві залежності добре узгоджуються, в межах експериментального розкиду. З рис. 21 видно, що при  $\cos\alpha < 1 \times 10^{-4}$  спостерігається спад  $W_{g2}$  до нуля. Тому наближено можна прийняти, що при цьому граничному значенні заходи змочування освіту вологи гідратації при обводнюванні шкіри практично припиняється. Це результат має практичне значення (див. нижче).

Підставляючи в (4.24) отриманий вираз  $W_{g2}$  (4.32) і враховуючи формулу (4.16) для  $t_{k\infty}$ , значення  $\operatorname{tg}\alpha$  (4.33) і оцінку (4.14), після перетворення отримаємо остаточний вираз для  $B_2$  такого вигляду:

$$B_2 = W_{k\infty} + 0.5 \times 10^{-4} \left[ 7200 - \frac{2.56 W_{k\infty}^2}{\left(\frac{W_k}{\sqrt{t}}\right)^2} \right]. \quad (4.35)$$

Величина  $B_2$  не залежить від товщини зразка і істинної щільності, а визначається головним чином пористістю шкіри  $m$  (через величину  $W_{k\infty}$ , або через величину  $\frac{W_k}{\sqrt{t}}$ ).

Проведене експериментальне дослідження 2-годинної вологоємності показало, що величина  $B_2$  складається з двох приблизно однакових доданків –

вмісту води гідратації  $W_{g2}$ , яке в основному залежить від міри змочування поверхні шкіри, і капілярного (об'ємного) вологовмісту  $W_{k\infty}$ , яке визначається пористістю шкіри (див. формулу (4.13)). Дійсно, величина  $W_{g2}$  становить для досліджених шкір 0,28 – 0,34 (див. табл. 16), а величина  $B_2$  передбачається (для чепрачних шкір) приблизно 0,6, тобто на частку  $W_{k\infty}$  залишається 0,32 – 0,26. Відповідно до формули (4.13), для дотримання цієї умови пористість зразка не повинна перевищувати значення 0,31.

Підставляючи в (4.24) отриманий вираз  $W_{g2}$  (4.32) і враховуючи формулу (4.16) для  $t_{k\infty}$ , значення  $\text{tg}\alpha$  (4.33) і оцінку (4.14), після перетворення отримаємо остаточний вираз для  $B_2$  такого вигляду:

$$B_2 = W_{k\infty} + 0.5 \times 10^{-4} \left[ 7200 - \frac{2.56 W_{k\infty}^2}{\left(\frac{W_k}{\sqrt{t}}\right)^2} \right]. \quad (4.35)$$

Величина  $B_2$  не залежить від товщини зразка і істинної щільності, а визначається головним чином пористістю шкіри  $m$  (через величину  $W_{k\infty}$ , або через величину  $\frac{W_k}{\sqrt{t}}$ ).

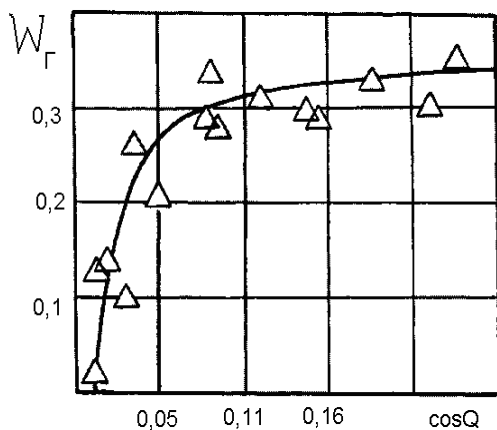


Рис. 4.2. Залежність вмісту води гідратації при 2-х годинному зволоження шкіри від міри змочування її поверхні

Проведене експериментальне дослідження 2-годинної вологоємності показало, що величина  $B_2$  складається з двох приблизно однакових доданків – вмісту води гідратації  $W_{g2}$ , яке в основному залежить від міри змочування поверхні шкіри, і капілярного (об'ємного) вологовмісту  $W_{k\infty}$ , яке визначається пористістю шкіри (див. формулу (4.13)). Дійсно, величина  $W_{g2}$  становить для досліджених шкір 0,28 – 0,34

(див. табл. 4.5), а величина  $B_2$  передбачається (для чепрачних шкір) приблизно 0,6, тобто на частку  $W_{k\infty}$  залишається 0,32 – 0,26. Відповідно до формули (4.13), для дотримання цієї умови пористість зразка не повинна перевищувати значення 0,31.

Подальше зниження 2-годинної вологоємності, як видно з наведених результатів дослідження, можливо двома способами: 1) за рахунок зменшення обсягу пор в шкірі (шляхом обробки шкіри полімерами) і 2) за рахунок зменшення заходи змочування поверхні шкіри, як зовнішньої так і внутрішньої (гідрофобізація поверхні). Другий спосіб більш зручний, оскільки, як було показано вище при  $\cos\alpha < 1 \times 10^4$  освіти вологи гідратації (проникнення води у внутрішню структуру шкіри) практично не відбувається. Гідрофобність зовнішньої поверхні шкіри може бути досягнута застосуванням відповідних покриттів. Гідрофобність внутрішньої поверхні шкіри залежить від використовуваного способу дублення. Як видно з даних табл. 4.5, зразки синтативного виду дублення виявляють меншу спорідненість до води, ніж зразки хром-рослинного дублення. Таким чином, використання різних ситанів для дублення шкіри дозволяє гідрофобізувати внутрішню поверхню шкіри (відмітимо, що при цьому зміни кількості центрів гідратації не відбувається – величина  $\cos\alpha$  істотно не змінюється) і таким чином знизити 2-годинну вологоємність. Деякі додаткові дослідження показують, що зразки синтативного дублення володіють, крім того, значно меншим гістерезисом змочування, який обумовлює різке зростання 2-годинної вологоємності при повторних обводненнях.

Переходимо до встановлення зв'язку між показниками 24-годинний і 2-годинний вологоємності на основі отриманих вище кількісних виразів для цих технологічних показників. Виключаючи  $W_{k\infty}$  із виразів (4.23) і (4.35) з урахуванням (4.25), після перетворень отримаємо шуканий зв'язок між  $B_{24}$  і  $B_2$  виду:

$$B_2 = B_{24} - \frac{\rho_b}{\rho_c} x + 0.5 \times 10^{-4} \left[ 7200 - \frac{2.56 \left( B_{24} - \frac{\rho_b}{\rho_c} x \right)^2}{\left( \frac{W_k}{\sqrt{t}} \right)^2} \right]. \quad (4.36)$$



Для розрахунків за цією формулою необхідно знати лише величину нахилу прямої  $W_k(\sqrt{t})$ , тобто величину  $K = \frac{W_k}{\sqrt{t}}$ , яка визначається мірою змочування поверхні шкіри (див. п. 4.1) так як інші величини, що входять в формулу, приблизно однакові для всіх натуральних шкір.

На рис. 4.3 представлені розрахункові залежності  $B_2$  ( $B_{24}$ ) для шкіри низу взуття при різних значеннях  $K$  (вони вказані на кривих); для цих шкір  $x = 0,55$ . На рис. 23 представлені такі залежності для шкір верху взуття ( $K = 0,76$ ). Із рис. 4.3 видно, що при збільшенні величини  $K$ , пов'язаному зі зростанням заходи змочування згідно з формулою (4.12а) (з урахуванням (4.2)), залежності  $B_2$  ( $B_{24}$ ) асимптотично наближаються до лінійної, з нахилом, рівним 1 для шкір низу взуття і 1.2 для верху (то ж можна показати і аналітичним шляхом з формули (4.36)). Оскільки зразки шкір, що випускаються нашою промисловістю, мають значне змочування (див. п. 4.1), то можна наближено вважати залежність  $B_2$  ( $B_{24}$ ) лінійною. При малих значеннях  $B_{24}$  (до 0,6 – 0,8) криві для різних до зближуються, при цьому  $B_2$  мало залежить від міри змочування. Цей факт слід враховувати при

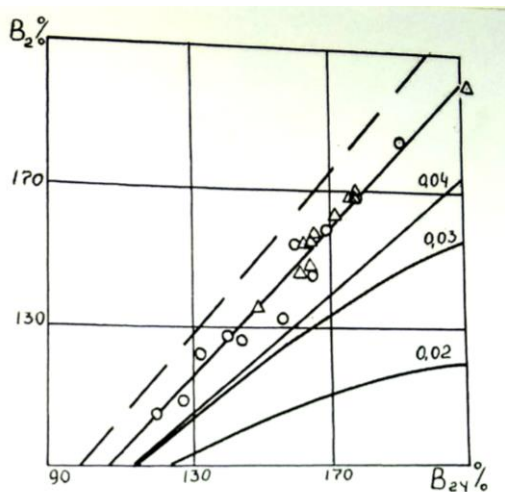


Рис. 4.3. Теоретичні залежності  $B_2$  від  $B_{24}$  для жорстких шкір.

На кривих вказані значення  $K$

( $B_{24}$ ) з експериментальними даними роботи [101], в якій досліджувався вплив наповнення хромових шкір синтанами. Ці дані добре узгоджуються з

практичних розрахунках, оскільки величини  $B_2$ , наприклад, для шкір низу взуття рідко перевищують граничне значення 0,8 для готової шкіри. У цих умовах залежність  $B_2$  ( $B_{24}$ ) близька до лінійної, з нахилом залежать від  $x$ , як видно з формули (4.36); величина  $x$  для підошовної шкіри знаходиться в межах 0,35 – 0,55. Облік цієї обставини сильно спрощує практичні розрахунки.

На рис. 4.3 показано також порівняння розрахункової залежності  $B_2$

теоретичною залежністю  $B_2$  ( $B_{24}$ ) і наближено характеризують лінійну залежність з нахилом, близьким до 1.1. Зауважимо, що всі дані, як для наповнених синтанів, так і наповнених шкір, укладаються в одну пряму.

Це означає, що наповнення синтанів не призводить до гідрофобізації поверхні шкіри, а обумовлює тільки зміну загального обсягу пор (пористості зразків). В іншому випадку відбулося б зміщення залежності  $B_2$  ( $B_{24}$ ) при наповненні шкіри (вліво – при збільшенні гідрофільних центрів і вправо – при гідрофобізації внутрішньої поверхні). Таким чином, порівняння експериментальної залежності  $B_2$  ( $B_{24}$ ) з теоретичної дозволяє з'ясувати, за рахунок чого знижується вологоємність під час дублення та наповненні шкір водними дисперсіями полімерів: за рахунок зменшення кількості гідратних центрів або за рахунок зменшення загальної пористості. На цю обставину вже зазначалося в п. 4.4.

Таким чином, на основі наближеної теорії процесу обводнення шкіри, викладеної в п. 4.1 (з використанням «капілярної» моделі з рис. 1.1) отримані кількісні вирази показників вологоємності гігроскопічності шкіри через характеристики її внутрішньої структури і встановлено взаємозв'язок цих показників; практичне значення цих результатів зазначено у Вступі до справжньої роботи. Отримані в цьому розділі кількісні співвідношення використовувалися на Харківському шкіроб'єднанні для визначення оптимального режиму зволожувальних камер і часу зволоження при зволоженні деталей і заготовок взуття парою і водою. Отримані результати, згідно з викладеним у Вступі, повинні використовуватися при проектуванні штучних шкір на основі полімерів.

#### **4.6. Статистична обробка експериментальних даних**

Питання про точність і відтворюваність експериментальних результатів визначення характеристик зразків натуральної шкіри, як відомо, є складним, оскільки ці характеристики навіть для зразків однієї партії можуть бути істотно різними. Як вже зазначалося вище, між результатами вимірювань,

отриманими різними методами, існують значні розбіжності. Тому статистична обробка результатів цієї роботи не могла бути проведена якою-небудь однотипною методикою.

Ряд характеристик шкіри є індивідуальними для кожного зразка, наприклад, пористість і щільність. Ці величини визначалися загальноприйнятими методами для кожного зразка, похибка яких відома [75]. Багато результатів носять наближений теоретичний характер і використовувалися лише для оцінок по порядку величини, наприклад, розрахунок повітропроникності за формулою (3.12). Нарешті, деякі величини вперше введені в даній роботі і оцінюються чисто теоретичним шляхом, наприклад, ефективне змочування за формулою (4.15); методи розрахунку похибки таких непрямих вимірювань добре відомі.

Більшість результатів роботи відноситься до встановлення зв'язку між показниками властивостей шкіри і характеристиками її мікроструктури, головним чином, з величиною пористості  $m$  і функцією розподілу пор по радіусах  $f(r)$ . Про визначення величини пористості вже згадувалося вище. Тому зупинимося докладніше на визначенні похибок функції розподілу пор по радіусам для шкіри.

Функція  $f(r)$  визначалася трьома методами, описаними в п. 2.2. При застосуванні методу «повітропроникності» основними (базовими) експериментальними даними є величини тиску  $P$ , вимірюваного манометром, і часу  $t$ , вимірюваного секундоміром. Похибка відліку тиску становила  $0,05 \text{ кгс/см}^2$ , а відліку за секундоміром –  $0,1 \text{ с}$ . Природно, що відносна похибка вимірювання часу була значно менше, ніж вимірювання тиску. Тому при статистичній обробці результатів вимірювань даним методом робили таким чином.

Для отримання зразків з максимально близькими властивостями спочатку вирізалися великі шматки шкіри розміром  $8 \times 8 \text{ см}^2$  з різних топографічних ділянок, які потім розрізали на 4 зразка розміром  $4 \times 4 \text{ см}^2$ . Три з них потім використовувалися для вимірювання залежності  $(t)$ , а

четвертий – для визначення пористості методом [75]. При цьому приймалося, що з огляду на малу площу зразків їх характеристики близькі одна до одної і можуть використовуватися при статистичному усередненні.

Для кожного із зазначених трьох однотипних зразків визначалися значення моментів часу  $t_1, t_2, t_3$ , що відповідають одній і тій же величині тиску  $P$  (фіксування величини обумовлено міркуваннями про відносну похибку, викладеними вище). При роботі  $f(r)$  використовувалося середнє з трьох зазначених значень  $t$ . Відхилення  $t_1, t_2, t_3$  від  $t_{cp}$  визначали абсолютні похибки експерименту, які обумовлені переважно неоднорідністю властивостей шкіри. За отриманими даними розраховувалося середньоквадратичне відхилення  $G$  і коефіцієнт варіації  $V$  за формулами:

$$G = \sqrt{\sum_i \frac{(t_i - \bar{t})^2}{n}}, \quad V = \frac{G}{\bar{t}}, \quad (4.36)$$

де  $t = t_1, t_2, t_3, t_{cp}$  – середнє значення часу. Значення  $G$  і  $V$  для зразка комбінованого дублення наведені в табл. 4.4. Велика кількість взятих точок (значення тиску йдуть через 0,1 кгс/см<sup>2</sup>) сприяло підвищенню точності й надійності результатів визначення функції  $f(r)$  даним методом.

Аналогічним методом проводилася обробка експериментальних даних при визначенні функції  $f(r)$  методом вдавнення ртуті. Фіксованою величиною обиралося як і раніше тиск, а для обчислення  $G$  і  $V$  використовувалися виміряні значення приросту зразків. Значення  $G$  знаходяться в межах 0,51 – 4,8, а коефіцієнта варіації  $V$  – в межах 1,54 – 4,5%, як і в методі «повітропроникності».

У методі «продавлювання гасу» фіксованим параметром була використана величина  $P$ , а для обчислення  $G$  і  $V$  використовувалися значення витрати газу (див. п. 2.2в). Величина  $V$  становила не більше 4,5%, як і в двох інших методах. Таким чином, всі три методи мають близькі коефіцієнтами варіації. Це служить обґрунтуванням можливості зіставлення і взаємного

доповнення результатів, отриманих усіма трьома методами, що дозволило отримати детальні відомості про характер функції  $f(r)$  в широкому діапазоні радіусів пор в шкірі.

#### Висновки до розділу 4

Шляхом порівняння експериментальної залежності  $B_2$  ( $B_{24}$ ) з теоретичною, встановлено, що вологоємність, під час дублення та наповнення шкір водними дисперсіями полімерів, знижується за рахунок зменшення кількості гідратних центрів або за рахунок зменшення загальної пористості

На основі наближеної теорії процесу обводнення шкіри, з використанням «капілярної» моделі з рис. 1.1, отримані кількісні вирази показників вологоємності гігроскопічності шкіри через характеристики її внутрішньої структури і встановлено взаємозв'язок цих показників; практичне значення цих результатів було зазначено у Вступі до роботи. Отримані кількісні співвідношення опробовані на Харківському шкіроб'єднанні для визначення оптимального режиму зволожувальних камер і часу зволоження при зволоженні деталей і заготовок взуття парою і водою.

Проведені теоретичні та експериментальні дослідження мікроструктури шкіри дають можливість створити модель, яка може бути використана при проектуванні штучних пористих систем на основі полімерів. Така модель включає, крім розподілу пор, коефіцієнт гідрофільності і співвідношення макро- і мікропор в пористій системі.

Запропонований метод визначення загальної пористості має бути корисним для оцінки пористості м'яких шкір, для яких, як зазначалося вище, визначення об'єму зразків дається важко.

## ВИСНОВКИ

Проведені в роботі теоретичні та експериментальні дослідження мікроструктури натуральної шкіри дозволяють зробити наступні висновки і рекомендації.

1. Розроблено метод визначення диференціальної функції розподілу пор за радіусами для шкіри (може бути використаний і для інших капілярно-пористих тіл), що охоплює всю область макропор. Запропонований метод простий, не вимагає дорогого устаткування і дозволяє в заводській лабораторії надійно визначати число пор (або їх розподіл), що знаходяться в заданому інтервалі радіусів.

2. Комплексне дослідження пористої структури натуральної шкіри різних видів дублення показує, що:

– диференціальна функція розподілу (введена спеціальним чином) не залежить від дублення, топографічної ділянки і набрякання (метод «повітропроникності»);

– чепрачні ділянки мають безперервний спектр радіусів пор, а порожністі дискретні (деякі інтервали радіусів пор відсутні);

– кількість великих пор в шкірі має ймовірнісний характер, що може істотно впливати на показник «повітропроникності» шкіри.

3. Уперше проведено теоретичне розгляд проникності шкіри на основі моделі паралельних капілярів різних радіусів, яке показало, що вплив пористої структури на проникність не обмежується тільки сумарною пористістю, а залежить також від середньоквадратичного радіуса пор, який визначається функцією розподілу пор по радіусах. Оскільки середньоквадратичний радіус пор сильно залежить від максимального радіуса пор, то це дає підстави стверджувати: погана відтворюваність при вимірюванні водо-, повітропроникності обумовлена низьким тиском, яке використовується при вимірюванні цих параметрів (в цьому випадку роль великих пор, кількість яких нестабільна, значна).

Рекомендовано для зменшення помилки при вимірюванні проникності шкіри підвищити тиск.

4. На Харківському шкіроб'єднанні «Більшовик» в заводській лабораторії проведено апробацію методу продавлювання гасу (визначення розподілу пор в шкірі) для оцінки ефективності дії наповнювачів і визначення їх вибіркості. Визначення функції розподілу після введення в шкіру полімерних дисперсій МА, ДММА, МХ-30 показало, що найбільшим ефектом при наповненні (найкраще наближає дискретний спектр до суцільного) володіє дисперсія МА, потім МХ-30 і практично непридатною для цих цілей слід вважати ДММА. Метод рекомендований у виробництво, оскільки дозволяє більш ефективно використовувати існуючі наповнювачі та сприяє введенню нових більш дешевих і краще виконуючих процес вирівнювання.

5. Уперше розроблена теорія обводнення шкіри на основі модельних уявлень (реальна структура замінена моделлю) і гіпотези, що при набряканні зменшення обсягу порожнеч відбувається пропорційно утворенню осмотичної вологи. Це дозволило:

- отримати граничні співвідношення для визначення вологи гідратації і фізико-механічної (об'ємної) вологи;
- знайти формули для 2-годинної та 24-годинної вологоємності;
- встановити зв'язок між 2- і 24-годинною вологоємністю;
- вказати шляхи зниження 2-годинної вологоємності (більш вигідна гідрофобізація внутрішньої поверхні);
- знайти граничне числове значення змочування, після досягнення якого шкіра практично не буде вбирати воду;
- показати, що волога гідратації не залежить від пористості, а визначається кількістю гідрофільної сухої речовини в одиниці об'єму шкіри і істинною щільністю;
- запропонувати метод визначення пористості без визначення об'єму зразка.

6. На підставі знайденої в роботі диференціальної функції розподілу і теорії капілярного просочення розроблено метод визначення змочування (за визначенням кінетики просочення шкіри протягом перших 100 – 120 сек). Запропонований метод більш чутливий (вологоміст визначається зважуванням) і менш трудомісткий, ніж відомі в літературі, так як виключає додаткові дослідження з бензолом.

7. Знайдений аналітичний вираз для 24-годинної вологоємності може бути рекомендований у виробництво для визначення хімічної інертності різних наповнювачів і хімічної активності дубителів. Визначаючи коефіцієнт гідрофільності з формули для 24-годинної вологоємності до наповнення і після, можна оцінювати, за рахунок чого відбулося зменшення вологоємності: за рахунок зменшення числа гідратних центрів (блокування гідрофільних груп) або за рахунок зменшення пористості.

8. На Харківському взуттєвому об'єднанні при зволоженні деталей і заготовок взуття паром і водою використовувалися граничні співвідношення, зазначені вище, для визначення оптимального режиму зволожувальних камер і часу зволоження.

9. Проведені теоретичні та експериментальні дослідження мікроструктури шкіри дають можливість створити модель, яка може бути використана при проектуванні штучних пористих систем на основі полімерів. Така модель включає, крім розподілу пор, коефіцієнт гідрофільності і співвідношення макро- і мікропор в пористій системі.

Використання наведених у роботі теоретичних і методичних розробок сприятиме, в кінцевому рахунку, зростанню якості шкір, що випускаються нашою промисловістю, підвищенню ефективності виробництва шкірзаводу, поліпшенню споживчих властивостей товарів, виготовлених зі шкіри, а отже, задоволенню все більш зростаючих потреб населення у виробах з шкір високої якості.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кутянин Г. И. Исследование физико-химических свойств кожи. М. : Гизлегпром, 1956. с. 246.
2. Пивоваров П. П. Удосконалення методології експертизи поруватих харчових продуктів : монографія. Х., 2012. с. 346.
3. Михеева Е. А. Научные труды ЦНИИКП. сб. 31, 1960. с. 67.
4. Коган В. Г., Лавровський В. А., Коллоидный журнал. Т. 27, 1978. № 3.
5. Страхов И. П., Санкин Л. Б., Кузьмин Д. А. Дубление и наполнение кожи полимерами. М. : Легкая индустрия. 1979.
6. Захаренко В. О. Формування якості цукатів з каротиномісткої сировини в процесі їх виробництва та зберігання : монографія. Харків : Оберіг, 2013. с. 148.
7. Шредер В. Л., Кривошей В. И. М. : Химия, 1990. с. 400.
8. Волков В. В., Фридлянд А. А. Справочник кожевника М. : Легкая индустрия. 1969.
9. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика. Москва: Высш. шк. 2001. с. 559.
10. Соломенко М. Г. Тара из полимерных материалов. М.: Химик, 1990. с. 400.
11. Страхов В. П. Краткий курс математической статистики для технических приложений. Физматиздат. 2005.
12. Мигляченко А. Ф. Определение параметров пористой структуры кожи. Кожевенно-обувная промышленность. №2. 1972. с. 31.
13. Захаренко В. О. Двухчасовая влагоемкость кожи и пути её снижения. Кожевенно-обувная промышленность. №2. 1972. с. 36.
14. Захаренко В. О. К определению влагоемкости и намокаемости жестких кож для низа обуви. Кожевенно-обувная промышленность. №4. 1971. с. 24.

15. Черевко О. І. Аналіз стабільності структури багатокомпонентних паст з дикорослої плодово-ягідної сировини. Харчова промисловість. 2012. №13. с. 146–150.
16. Процеси виробництва багатокомпонентних паст із органічної сировини: монографія. Х. : ХДУХТ, 2015. с. 166.
17. Захаренко В. А. Логарифмически нормальное распределение пор в натуральной коже. Известия вузов. Технология легкой пром-сти. 1981. № 4. с. 29–34.
18. Захаренко В. А. Методика расчёта теплоты сорбции. Проблемы общественного питания на пути к рынку : сб. науч. трудов ХИОП. Х., 1993. с. 176–178.
19. Захаренко В. А. Исследование макропористой структуры некоторых синтетических кож для верха обуви. Известия вузов. Технология легкой пром-сти. 1981. № 6. с. 65.
20. Захаренко В. А. Воздухопроницаемость кожи. Известия вузов. Технология легкой пром-сти. 1970. № 1. с. 27–33.
21. Павлин А. В. Микроструктура и соотношение макро- и микропор в коже. Известия вузов. Технология легкой пром-сти. 1979. № 5. с. 49–54.
22. Захаренко В. А. Взаимосвязь химически и физически показателей в коже. Известия вузов. Технология легкой пром-сти. 1979. №6. с. 41–45.
23. Захаренко В. А. К определению функции распределения пор по размерам для капиллярно-пористых систем. Известия вузов. Технология легкой пром-сти. 1971. №3. с. 76–79.
24. Захаренко В. А. Визначення теплоти адсорбції вологи у напівфабрикатів із рослинної сировини. Розвиток масового харчування готельного господарства, туризму в умовах ринкових відносин: зб. наук. праць КДТЕУ. К., 1996. с. 107.
25. Порхаева Н. В., Захаренко В. А., Анохина В. И. Исследование сорбционной способности комбинированных продуктов из растительного

сырья в процессе хранения. Проблемы общественного питания на пути к рынку : сб. науч. труд. ХИОП. Х., 1993. с. 82–85.

26. Захаренко В. О. Вивчення мікропористої структури сушеної рослинної сировини. Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі: зб. наук. пр. у 2 ч. Ч. 1 / ХДУХТ. Х., 2005. с. 284–292.

27. Захаренко В. О., Мячиков О. В. Пориста структура та її вплив на споживні властивості продуктів. Стратегічні напрямки розвитку підприємств харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі : міжнар. наук.-практ. конф. : тези у 2 ч. Ч. 1. Х., 2008. с. 19.

28. Захаренко В. О. Вивчення мікропористої структури сушеної рослинної сировини. Прогресивна техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. пр. у 2 ч. Ч. 1 / ХДУХТ. Х., 2005. с. 284–292.

29. Пчелін В. А. Поверхностные свойства белковых веществ. М., 1971.

30. Зыбин А. Н., Анилов и др. Материаловедение изделий из кожи. Легкая индустрия. М., 1968.

31. Коллинз Р. Течение жидкостей через пористые материалы, изд-во «Мир», М., 1964.

32. Пчелін В. А., Цигельман А. И. ЦНИИКП. сб. 10, 1938.

33. Думанский А. В., Лиофильность дисперсных систем. Киев 1960.

34. Михеева Е. А. Научные труды ЦНИИКП. 31, 1960, с. 67.

35. Хренников С. М., Крисанов Н. А. Химико-технологический контроль в кожевенном производстве. Легкая индустрия. 1967.

36. Захаренко В. О. Автоматизована система виміру розподілу пор у шкіряних виробках. Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. пр. / відпов. ред. О. І. Черевко. Харків : ХДУХТ, 2014. Вип. 2 (20). с. 407–417.

37. Гуревич И. Г., Федоров Б. И., Шульман З. П., Тепло- и массообмен в капиллярно-пористых телах. Минск, 1965.

38. Захаренко В. О. Відновлення розподілу пор у шкіряних виробках. Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. пр. / відпов. ред. О. І. Черевко. Харків : ХДУХТ, 2015. Вип. 1(21). с. 479–487.

39. Кавказов Ю. Л. Сборник работ ЦНИИКП, 1961–1963.

40. Данилкович А. Г. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія. К. : Фенікс, 2012. 344 с.

Наукове видання  
комбінованого використання  
Можна використовувати в локальному та мережному режимах

ЗАХАРЕНКО Віталій Олександрович  
СОРОКІНА Світлана Вікторівна  
АКМЕН Вікторія Олександрівна

**ВИВЧЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ НАТУРАЛЬНОЇ ШКІРИ  
І ЇЇ ВПЛИВ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

Монографія

Відповідальний за випуск зав. кафедрою товарознавства в митній справі  
д-р техн. наук, проф. М.П. Головка

План 2019 р., поз. 63 /

Підп. до друку \_\_\_\_ . \_\_\_\_ . 2019 р. Один електронний оптичний диск (CD-ROM);  
супровідна документація. Об'єм даних 5,93 Мб. Тираж 100 екз.

Видавець і виробник

Харківський державний університет харчування та торгівлі  
вул. Клочківська, 333, м. Харків, 61051.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4417 від 10.10.2012 р.

