

УДК 685.31

О.П. КОЗАРЬ, В.П. КОНОВАЛ

Київський національний університет технологій та дизайну

О.Р. МОКРОУСОВА

Київський національний торговельно-економічний університет

ОЦІНКА РЕЛАКСАЦІЙНО-ДЕФОРМАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ШКІР ДЛЯ ВЕРХУ ВЗУТТЯ, НАПОВНЕНИХ ПРИРОДНИМИ МІНЕРАЛАМИ

Роботу присвячено аналізу релаксаційно-деформаційних характеристик натуральних шкір з мінеральним наповненням та виявлення впливу виду мінералу на здатність шкір до формоутворення та формостійкості взуттєвої заготовки. Показано, що дослідження вказаного напрямку дозволяють пропонувати нові конкурентоспроможні екоматеріали для виробництва взуття спеціального призначення.

Ключові слова: шкіра для верху взуття, деформація, релаксація, формостійкість, дисперсія мінералу, модифікація.

Підвищення споживчих вимог до якості взуття та висока конкуренція виробників ставлять перед фахівцями шкіряної та взуттєвої галузі проблеми пошуку та впровадження у виробництво нових матеріалів, ресурсозберігаючих технологій, методів підвищення експлуатаційних та естетичних властивостей виробу [1]. Розширення асортименту натуральних шкір створює певні перспективи для створення взуття з покращеними гігієнічними та експлуатаційними властивостями. У працях [2–11] представлено нові шкіряні екоматеріали та сучасні прогресивні технології післядубильних процесів шкіряного виробництва, які забезпечують необхідні експлуатаційні властивості готових шкір з урахуванням їх цільового призначення. Застосовувані високодисперсні мінерали природного походження здатні корегувати та регулювати ефективність формування структури дерми та відповідних експлуатаційних властивостей. В основі представлених робіт при застосуванні нових ефективних матеріалів суттєву роль відіграють доступність вітчизняної сировинної бази, простота її використання та оптимальна вартість. Однак, в даних працях недостатньо висвітлені питання релаксаційно-деформаційних властивостей нових шкіряних матеріалів, що не дозволяє прогнозувати їх здатність до утворення форми та її збереження. Вивчення властивостей вказаних шкір повинно пов'язуватись з особливостями технологічного процесу виготовлення взуття – операцій розкроювання, формування та фіксації взуттєвих заготовок, що і вказує на актуальність даного дослідження

Постановка завдання

Найбільш важливими властивостями шкіряних матеріалів, які в значній мірі визначають якість виконання основних технологічних операцій виробництва взуття, від яких залежить зручність виробу і збереження форми в процесі експлуатації є деформаційні властивості. Величина і характер деформації заготовки верху взуття залежить не тільки від способу формування, використовуваних обладнання та інструментів, але і від фізико-механічних властивостей матеріалів.

Мета роботи полягала у встановленні та аналізі релаксаційно-деформаційних характеристик натуральних шкір, наповнених на стадії післядубильних процесів високодисперсними мінералами природного походження та прогнозування їх здатності до формоутворення та формостійкості.

Об'єкти та методи досліджень

Вивченню підлягали натуральні шкіри для верху взуття, модифіковані на стадії рідинного оздоблення органічно-мінеральними композиціями (ОМК). В якості наповнювача замість

дороговартісного синтетичного полімерно-мінерального матеріалу Tanikor FTG (3% від маси струганого напівфабрикату) використано модифіковані дисперсії природних мінералів – монтморилоніту (МДМ) та цеоліту (МДЦ) у кількостях 3 і 4% від маси струганого напівфабрикату відповідно. Модифікацію монтморилоніту та цеоліту виконували поліфосфатом натрію в кількості 10% від маси сухого мінералу. В якості порівняльного (контрольного) зразка використано натуральні шкіри для верху взуття, отримані за діючою технологією шкірзаводу АТ «Чинбар» (м. Київ).

Всі процеси та операції, що передують процесу наповнювання та всі наступні проводились у відповідності до діючої на виробництві технології, що підтверджено відповідними актами виробничих випробувань та впроваджень.

Вплив фактору часу, особливості деформації матеріалів, їх здатність приймати форму і зберігати її повною мірою характеризують одноциклові характеристики. Дані характеристики при розтягненні отримували при прикладанні до зразків матеріалів повного випробувального циклу: «навантаження – розвантаження – відпочинок».

Визначення складових частин деформації модифікованих шкір проводили згідно методики для вивчення релаксаційних явищ з допомогою релаксометра «Стойка» з точністю $\pm 0,1$ мм, схема якого представлена на рис. 1 [12].

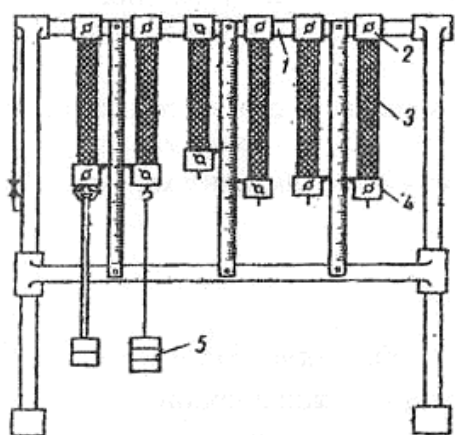


Рис. 1. Схема релаксометра типу «Стойка» при постійному навантаженні: 1 – планка для закріплення затискачів, 2, 4 – затискачі, 3 – зразки шкір; 5 – вантаж

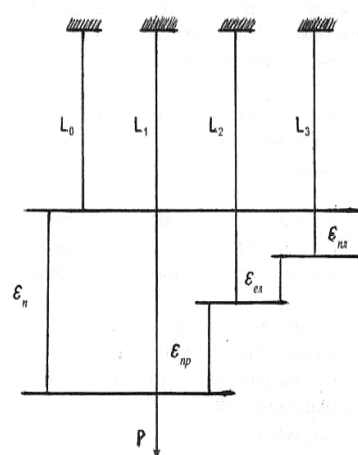


Рис. 2. Схема випробувань зразків матеріалів на релаксометрі «Стойка»: L_0 – початкова довжина проби, мм; L_1 – довжина робочої ділянки зразка при кінцевому замірі під навантаженням, мм; L_2 – довжина робочої ділянки одразу ж після зняття навантаження, мм; L_3 – довжина проби після відпочинку протягом певного часу, мм

Випробовування проводились в Аналітично-дослідній випробувальній лабораторії «Текстиль-ТЕСТ» Головного науково-дослідного інституту метрології, сертифікації та управління якістю (м. Київ). Для досліджень було сформовано 3 групи зразків. Кожна група включала по 10 зразків напівфабрикату, з яких 5 зразків розкрито у поздовжньому напрямі відносно хребтової лінії шкіри, а 5 – в поперечному.

Для оцінювання ступеня анізотропії шкіри по релаксаційно-деформаційним властивостям, визначали коефіцієнт рівномірності K_p властивостей шкіри по площі – відношення середніх значень відносних видовжень в поперечному відносно хребтової лінії напрямку, до середнього значення в поздовжньому напрямі за формулою

$$K_p = \frac{\varepsilon_{\text{попер}}}{\varepsilon_{\text{поздов}}} \quad (1)$$

Як відомо [13], якщо до досліджуваного матеріалу прикласти механічну напругу, то викликана нею повна деформація $\varepsilon_n(t)$ у момент часу t складається з трьох складових:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_{\text{пр}} + \varepsilon_{\text{ел}} + \varepsilon_{\text{пл}} \quad (2)$$

де $\varepsilon_{\text{пр}}$ – миттєво виникнута пружна деформація, $\varepsilon_{\text{ел}}$ – високоеластична, обумовлена релаксаційним процесом перегрупування структурних елементів полімеру, який приводить до встановлення відповідного виниклому напруженому стану нового їх рівноважного розташування і $\varepsilon_{\text{пл}}$ – пластична, яка розвивається у тому випадку, коли структурні елементи здатні до необмежених переміщень.

Розрахунки одноциклових характеристик нових шкіряних екоматеріалів з мінеральним наповненням здійснювали згідно методики, представленої в [12]. Ширину і товщину стандартного зразка шкіри для випробування на розтяг вимірювали в п'яти ділянках і по середніх даних розраховували його середню площу поперечного перерізу. Площу поперечного перерізу множили на напругу 10МПа і отримували величину сталого діючого навантаження, яке необхідно підвісити до зразка. За допомогою встановлених гвинтів встановлювали релаксометр по рівню і заправляли зразки таким чином, щоб відстань між двома затискачами була $L_0=50$ мм. Потім до нижнього затискачу підвішували розрахований вантаж. Через 60 хв. довжина зразка між затискачами збільшується до L_1 і за формулою

$$\varepsilon_n = \frac{L_1 - L_0}{L_0} 100\% \quad (3)$$

визначали повну (загальну) деформацію.

Через 5с знімали вантаж, замірювали довжину зразка L_2 і розраховували пружну деформацію $\varepsilon_{\text{пр}}$ за формулою

$$\varepsilon_{\text{пр}} = \frac{L_1 - L_2}{L_0} 100\% \quad (4)$$

Потім вимірювали робочу довжину зразка через 2; 30; 60; 120; 1440 і 20160 хв. після зняття вантажу з нижнього затискача, а результати вимірювань $L_{3(2)}$, $L_{3(30)}$, $L_{3(60)}$, $L_{3(120)}$, $L_{3(1440)}$ та $L_{3(20160)}$ використовували для розрахунку умовної відносної еластичної деформації $\varepsilon_{\text{ел}}$, яка проявляється через 2; 30; 60; 120; 1440 і 20160 хв. за формулою:

$$\varepsilon_{\text{ел}} = \frac{L_2 - L_3}{L_0} 100\% \quad (5)$$

Умовну відносну пластичну деформацію $\varepsilon_{\text{пл}}$ розраховували за формулою через 2 год відпочинку зразка

$$\varepsilon_{\text{пл}} = \frac{L_{3(120)} - L_0}{L_0} 100\% \quad (6)$$

Для прогнозування здібностей матеріалів до формоутворення і формостійкості виробів з них, визначали частки складових частин деформації – відношення певної деформації до загальної:

$$\Delta \varepsilon_{\text{пр}} = \frac{\varepsilon_{\text{пр}}}{\varepsilon_n}; \Delta \varepsilon_{\text{ел}} = \frac{\varepsilon_{\text{ел}}}{\varepsilon_n}; \Delta \varepsilon_{\text{зал}} = \frac{\varepsilon_{\text{зал}}}{\varepsilon_n} \quad (7-9)$$

Формостійкість модифікованих дисперсіями природних мінералів шкір визначали за формулою:

$$\Phi = \frac{l_{зал}}{l_{повн}} \times 100\% \quad (10)$$

Достовірність результатів експериментальних досліджень оцінювались традиційними методами математичної статистики. Визначали середнє квадратичне відхилення σ_v , коефіцієнт варіації V та параметри, що відображають близькість результатів дослідження – точність випробовування δ [12].

Результати та їх обговорення

Формування верху є одним з найвідповідальніших етапів виробництва взуття, бо від формостійкості взуття залежить його зовнішній вигляд і експлуатаційні якості. У процесі формування заготовки необхідно створювати умови, що забезпечують: 1) надання заготовці форми і об'ємних розмірів, що відповідають формі і розмірам взуттєвої колодки; 2) збереження взуттям у процесі носіння форми, наданій йому в процесі виробництва [1, 13]. У процесі формування матеріали верху зазнають деформації, тобто зміни форми. Маючи сітчасту будову, наповнені шкіри можуть проявляти різні властивості. Можуть бути пружними або еластичними (після зняття зусиль повністю відновлювати первісну форму та розміри) і не пружними або пластичними (після зняття зусиль повністю або частково зберігати форму та розміри взуття). Завдяки цьому матеріали набувають форми колодки (пластичні властивості) та зберігають її в процесі носки взуття (пружні властивості).

У праці [14] визначені комплекс фізико-механічних, в тому числі і деформаційних, властивостей шкіряного напівфабрикату з мінеральним наповненням при їх випробуванні на одноосний розтяг та продавлювання кулькою. Встановлено, що фізико-механічні властивості шкір формуються на макрорівні колагенової структури і залежать від виду мінерального наповнювача. Зміни мікроструктури дерми в результаті мінерального наповнювання зумовлюють підвищену міцність, зменшують видовження дерми та підвищують коефіцієнт рівномірності механічних властивостей у поздовжньому і поперечному напрямках (табл. 1).

Таблиця 1. Характеристики механічних властивостей шкіряного напівфабрикату при одноосному розтягненні

Показник	Напівфабрикат, наповнений		
	МДМ	МДЦ	Tanikor FTG (контроль)
Розривне навантаження, Н	487 $K_p=0,91$	428 $K_p=0,94$	396 $K_p=0,90$
Межа міцності при розриві, МПа	29 $K_p=0,79$	27 $K_p=0,78$	26 $K_p=0,77$
Відносне видовження, %:			
– при 10 МПа	22,3 $K_p=0,87$	23,4 $K_p=0,9$	24,95 $K_p=0,73$
– розриві	67,3 $K_p=0,91$	65,6 $K_p=0,95$	65,3 $K_p=0,90$

У більшості випадків характер деформації матеріалу визначається не деформаційними властивостями елементів його «тонкої» структури, а властивостями «крупної» структури пучків волокон шкіри. У загальному випадку механічні релаксаційні явища обумовлені переміщенням і обертанням елементів структури, при цьому відбуваються механічно-хімічні перетворення макромолекул, руйнування і виникнення надмолекулярних утворень. Одночасно відбувається перехід полімеру з вихідного ізотропного стану в анізотропний (орієнтовний стан), чи зміни вхідного орієнтовного стану

З точки зору технології виготовлення взуття інтерес представляють пружна та пластична складові деформації наповнених шкір, оскільки вони відповідають за м'якість, гнучкість, еластичність. Процеси подовження матеріалів під дією зовнішніх сил і їх скорочення (зменшення) після зняття навантаження і відпочинку (рис. 2) протікають як релаксаційні процеси – процеси зміни стану полімерних тіл у часі, які обумовлені встановленням в них статичної рівноваги. Релаксаційні явища виникають при будь-якому порушенні статичної рівноваги, викликаній зовнішніми діями.

Здатність шкіри до формоутворення та формозбереження залежить від її здатності до розтягування та співвідношення в ній пружної та пластичної (залишкової) деформації. Визначали частки складових частин деформації, які свідчать про співвідношення релаксаційних процесів деформації, які відбуваються при розтягуванні шкір.

Визначені величини складових деформації в режимі навантаження і розвантаження представлені у табл. 2 та рис. 3.

Таблиця 2. Релаксаційно-деформаційні характеристики модифікованих шкір

Наповнювач	Повна деформація ϵ_n , %	Складові частини деформації, %			Частки складових частин деформації			Пластичність, P , %	Пружність, U , %
		ϵ_{np}	ϵ_{el}	$\epsilon_{зал}$	$\Delta\epsilon_{np}$	$\Delta\epsilon_{el}$	$\Delta\epsilon_{зал}$		
МДМ	31,5	6,5	8,7	16,3	0,20	0,28	0,52	52	48
МДЦ	30,0	5,1	7,0	17,9	0,16	0,24	0,60	60	40
Танікор FTG (контроль)	29,0	4,6	7,4	17,0	0,17	0,26	0,57	57	43

Поява адсорбційних центрів у виді частинок дисперсії мінералу з високою сорбційною поверхнею сприяє глибшій дифузії та більш рівномірному їх розподілу в структурі шкіряного напівфабрикату, про що свідчить підвищення коефіцієнту рівномірності. Взаємодіючи з функціональними групами колагену дерми модифіковані дисперсії монтморилоніту та цеоліту сприяють її формуванню та утворенню просторових структур. Проникнення наночастинок мінералів у міжфібрилярні проміжки зменшує здатність колагенової структури до склеювання при висушуванні напівфабрикату, сприяє упорядкуванню елементів структури дерми та забезпечує формуванню орієнтованого стану макромолекул і надмолекулярних утворень. І тому, на нашу думку, пружно-пластичні властивості дослідних шкір характеризуються більш вираженою деформацією порівняно з ненаповненими шкірами.

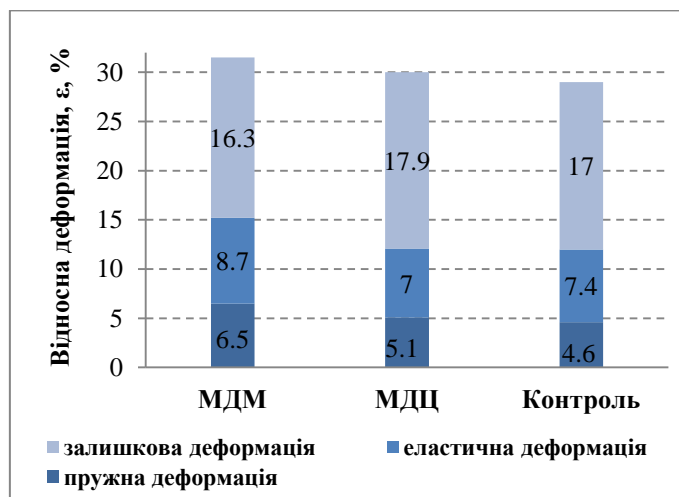


Рис. 3. Співвідношення складових деформацій шкір, наповнених дисперсіями природних мінералів

На рис. 3 представлена діаграма впливу виду мінерального наповнювача на співвідношення та величини складових деформацій шкіряного напівфабрикату. Як видно з діаграми, дисперсії монтморилоніту сприяють зниженню залишкових та підвищенню пружних деформацій шкіряного напівфабрикату, а відповідно підвищують м'якість, еластичність шкір. І хоча величина залишкової деформації зменшується, абсолютне значення показника на рівні 5% забезпечує достатню формостійкість. При використанні в якості наповнювача дисперсій цеоліту, спостерігається підвищення частки залишкових та пружних деформацій, що свідчить про високу здатність шкір до формоутворення та збереження форми в період експлуатації, при цьому зменшується модуль пружності та незначно підвищується жорсткість. Це може бути позитивно використано при виготовленні спеціального взуття з підвищеними міцнісними показниками.

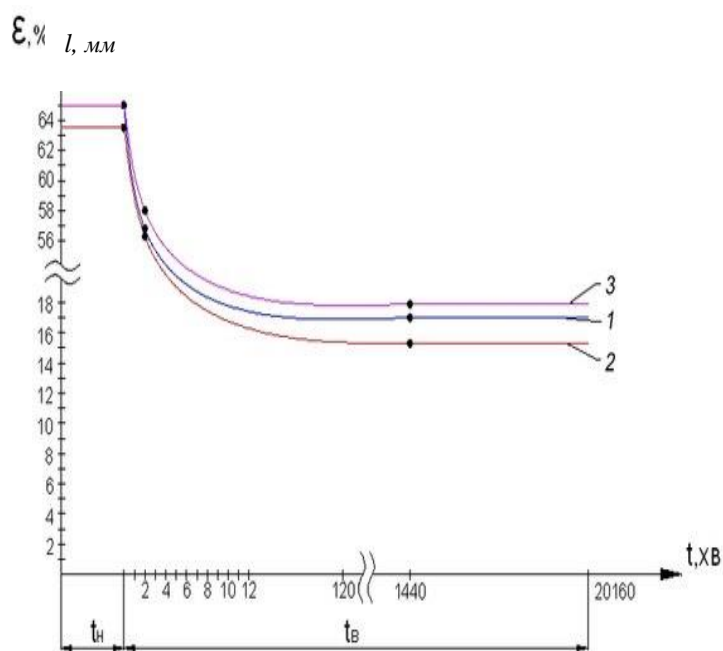


Рис. 4. Залежність деформації розтягнення наповнених шкір від часу під навантаженням (t_n) і при відпочинку (t_b): 1 – контроль; 2 – МДМ; 3 – МДЦ

Криві зміни лінійних характеристик зразків модифікованих шкір після зняття навантаження в часі (рис. 4) та показник формостійкості шкір (рис. 5) свідчать про позитивний вплив мінерального наповнення шкіряного напівфабрикату на релаксаційно-деформаційні характеристики шкір для верху взуття.

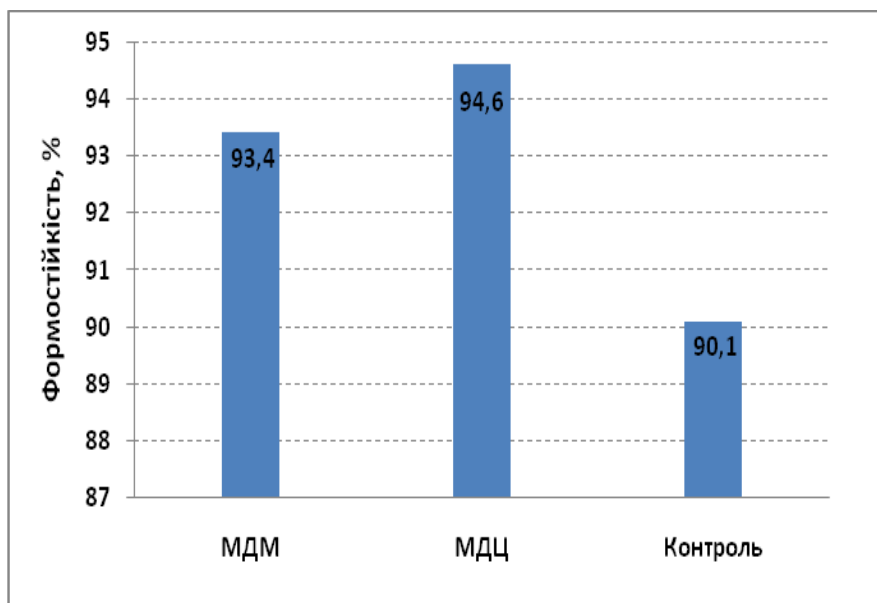


Рис. 5. Залежність формостійкості шкір від виду мінерального наповнювача

Висновок

Таким чином, в результаті проведених досліджень:

- проаналізовано релаксаційно-деформаційні характеристики натуральних шкір, наповнених високодисперсними мінералами природного походження та їх вплив на експлуатаційні властивості готових шкір;
- встановлено, що введення в структуру дерми дисперсій монтморилоніту та цеоліту сприяє підвищенню міцності шкіряного напівфабрикату, зростанню коефіцієнта рівномірності механічних властивостей у поздовжньому і поперечному напрямках та підвищенню показника формостійкості;
- визначені частки складових частин деформацій, які свідчать про співвідношення релаксаційних процесів, що відбуваються при розтягненні шкір в режимі повного випробувального циклу «навантаження – розвантаження – відпочинок»;
- результати досліджень дозволяють пропонувати нові конкурентоспроможні шкіряні матеріали для виробництва взуття спеціального цільового призначення.

Список використаної літератури

1. Коновал В.П., Хом'як М.Є., Якубова Л.В. Підхід до розробки енергозберігаючих технологій у взуттєвому виробництві / Легка промисловість, – 1997, – №3, – С. 22-29.

2. Данилкович А.Г., Ліщук В.І., Плаван В.П. та інш. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів. – К. : Фенікс, 2011. Ч.І – 438, [2] с.
3. Mokrousova O.R., Danilkovich A.G. Formation of collagen structure of derma by mineral dispersions // Scientific proceedings of Riga Technical University. – 2007. – Series 1. – Part 14, – P. 83-91.
4. Мокроусова О.Р. , Данилкович А.Г. Структурні зміни дерми в процесі формування шкіри з використанням високодисперсних мінеральних наповнювачів // Вісник КНУТД. – 2009. – №2. – С. 71-78.
5. Mokrousova O. The organo-mineral composition for retanning –filling of leather semi-finished item / O. Mokrousova // Proceedings of the 3rd International conference on advanced materials and systems. Bucharest, Romania, September 16–18, 2010, P. 85-90.
6. Mokrousova O. R. The effect of montmorillonite modification by Cr(III)-compounds on its microcrystalline structure and electro-surface properties / O. R. Mokrousova, V. N. Moraru // Proceedings of XIX congress of the Carpatian-Balkan Geological Association by editors Christofides G., Kantiranis N., Kostopoulos D., Chatzipetros A. 23–26 September 2010. Thessaloniki, Greece. – Special Volume 99. – P.281-287.
7. Mokrousova E. Labile collagen matrix: transformation of hierarchical structure at nano- and microlevels influenced by chemical treatment / E. Mokrousova, Y. Dzyazko, Y. Volfovich, V. Sosenkin, N. Nikolskaya : Proceedings of 1st International conference [«Nanomaterials: Applications and properties»], (Alushta-Crimea, Ukraine, 27–30 September 2011) / A. Pogrebnyak, T. Lyutyu, S. Protsenko. – Sumy : Sumy State University, 2011. – Vol. 1, Part II. – P. 264-271 .
8. Мокроусова Е.Р. Вольфович Ю.М., Недельская Н.Ф. Трансформация коллагеновой структуры дермы на технологических этапах ее обработки // Кожевенно-обувная промышленность. – 2012. – № 1. – С. 19-22.
9. Мокроусова О.Р., Ковтуненко О.В., Касьян Е.Є. Екологічно безпечні матеріали для шкіряного виробництва // Екологічна безпека. – 2012. – №2. – С. 93-97.
10. Мокроусова О.Р. Високодисперсні мінеральні наповнювачі для шкір // Вісник КНУТД.–2008. – №1 (38), т.2. – С. 354-358.
11. Мокроусова О.Р., Данилкович А.Г., Охмат О.А. Патент України №20230. МПК D06L3/00. «Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату»; заявник та патентовласник Київський національний університет технологій та дизайну. – №U200607906; опубл. 10.05.2007, Бюл. №б.
12. Рибальченко В.В., Коновал В.П., Дрегуляс Е.П. Матеріалознавство виробів легкої промисловості. Методи випробувань: Навчальний посібник. – К.: КНУТД. – 2010. – 395 с.
13. Куприянов М.П. Деформационные свойства кожи для верха обуви. Монография. – М.: Легкая индустрия, 1969. – 248 с.

14. Козарь О.П., Мокроусова О.Р., Віктор Т.М. Оцінка показників формостійкості шкір, модифікованих органічно-мінеральними композиціями // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки» Луцького національного технічного університету. – Луцьк. – 2013, Випуск №41.

Стаття надійшла до редакції / Article received: 11.07.2013

Оценка релаксационных-деформационные кож для верха обуви, наполненной природными минералами.

Козар А.П., Коновал В.П.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Мокроусова А.Р.

Киевский национальный торгово-экономический университет

Работа посвящена анализу релаксационно-деформационных характеристик натуральных кож с минеральным наполнением и выявления влияния вида минерала на способность кож к формообразованию и формоустойчивость обувной заготовки. Показано, что исследования указанного направления позволяют предлагать новые конкурентоспособные екоматериалы для производства обуви специального назначения.

Ключевые слова: кожа для верха обуви, деформация, релаксация, формоустойчивость, дисперсия минерала, модификация.

Evaluation of relaxation-deformation characteristics of leather for shoe upper, filled with natural minerals.

A. Kozar, V. Konoval

Kyiv National University of Technologies and Design

A. Mokrousova

Kyiv National University of Trade and Economics

Business posvyaschena analysis relaksatsyonno-deformatsyonnyh characteristics naturalnyh each with myneralnym Filling and Identify No Effect on Ability mynerala each k formoobrazovanyyu and formoustoychyvost Shoe workpiece. Shown, that of the study indicating direction pozvoljajut predlahat New Projects konkurentosposobnyh ekomateryaly for the production of shoes specially appointment

Keywords: Leather uppers for shoes, deformatsyya, relaksatsyya, formoustoychyvost, mynerala variance, modification