

## К ВОПРОСУ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ГИГРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НАТУРАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Смирнов В.В., Ларина Л.В., Черунова И.В., Колесник С.А., Князева С.В., Стефанова Е.Б., Стенькина М.П., Савин В.С., Сирота Е.Н., Галузо Ю.А.

*Институт сферы обслуживания и предпринимательства (филиал) ДГТУ (346500, Ростовская обл., г. Шахты, ул. Шевченко, 147), e-mail: mail@sssu.ru*

Предложены методы интенсификации процессов гигротермической обработки для придания материалам легкой промышленности свойств формруемости. Данные операции выполняются перед формованием, различными способами, одним из которых является сорбционный способ увлажнения. Интенсификация внешнего массообмена при данном способе может быть осуществлена за счёт повышения температуры, влажности и скорости движения влажного воздуха, применения соплового обдува, предварительного вакуумирования. За счёт применения осциллирующего режима, механизма переноса влаги внутри материала за счёт применения вакуума может быть осуществлена интенсификация внутреннего массообмена. Таким образом, чтобы интенсифицировать сорбционный способ увлажнения, необходимо применение вакуума, а также за счёт увеличения коэффициента внешней диффузии, влияние которого на скорость сорбции влаги примерно в 100 раз больше величины коэффициента внутренней диффузии. Другим способом является контактный (термодиффузионный) способ увлажнения, отличающийся от других способов способом движения влаги под действием температурного градиента за счёт всех трёх видов термовлагопроводности. На основе анализа наиболее эффективным из существующих способов гигротермической обработки для придания обувным материалам свойств формруемости, с точки зрения интенсификации процесса и влияния на физико-механические свойства кожи, применение вакуума позволяет изменить механизм переноса влаги внутри материала с диффузионного на эффузионный, скорость которого значительно превосходит скорость диффузионного.

Ключевые слова: интенсификация, гигротермическая обработка, увлажнение, влажно-тепловая фиксация, формруемость, вакуум.

## TO THE QUESTION OF THE INTENSIFICATION OF PROCESSES OF HYDROTHERMAL TREATMENT OF NATURAL POLYMERIC MATERIALS OF LIGHT INDUSTRY

Smirnov V.V., Larina L.V., Cherunova I.V., Kolesnis S.A., Knyazeva S.V., Stefanova E.B., Stenkina M.P., Savin V.S., Sirota H.N., Galuzo J.A.

*Institute of the service sector and entrepreneurship (branch) DSTU (346500, Rostov reg., Shakhty, Shevchenko Str., 147), e-mail: mail@sssu.ru*

Methods of an intensification of processes of hydrothermal treatment for giving to materials of light industry of properties of molding capacity are offered. These operations are carried out before formation, the various ways one of which is the sorption way of moistening. The intensification of an external mass exchange at this way can be carried out at the expense of temperature increase, humidity and the speed of movement of damp air, application nozzle обдува, preliminary pumping out. At the expense of application of an oscillating mode, the mechanism of transfer of moisture in a material at the expense of application of vacuum the intensification of an internal mass exchange can be carried out. So that to intensify a sorption way of moistening vacuum application, and as at the expense of increase in coefficient of the external diffusion, which influence on the speed of sorption of moisture approximately in 100 times more sizes of coefficient of internal diffusion is necessary. In a different way is the contact (thermal diffusion) way of moistening different from other ways way of movement of moisture under the influence of a temperature gradient at the expense of all three types of thermomisture pro-water content. On the basis of the analysis the most effective, from existing ways of hydrothermal treatment for giving to shoe materials of properties of molding capacity - from the point of view of an intensification of process and influence on physico-mechanical properties of skin, application of vacuum allows to change the mechanism of transfer of moisture in a material with diffusive on effusions which speed considerably surpasses the speed of the diffusive.

Keywords: intensification, hydrothermal treatment, moistening, damp and thermal fixing, molding capacity, vacuum.

Одними из основных критериев, определяющих внешний вид обуви с верхом из натуральных кож, являются формуемость и формоустойчивость [7] заготовок верха обуви, которые зависят от структуры и свойств материала верха, его относительной влажности, способов гигротермического воздействия (увлажнения, сушки, влажно-тепловой обработки) и режимов формования [3].

Операции гигротермического воздействия по достигаемым целям обработки заготовок верха обуви подразделяются на две группы.

К первой группе относятся операции, целью которых является придание обувным материалам свойств формуемости: увлажнение, влажно-тепловая обработка заготовок верха обуви. Операции выполняются или непосредственно перед формованием заготовок, или в промежутках между отдельными его этапами.

Ко второй группе относятся операции, выполняемые для придания обуви формоустойчивости: основная сушка, влажно-тепловая фиксация формы обуви. Эти операции осуществляются преимущественно после завершения формования верха обуви, но некоторые (в отдельных случаях) могут проводиться между отдельными его этапами или совмещаться с формованием. Известно, что из физических факторов внешней среды наибольшее влияние на формуемость и формоустойчивость верха обуви оказывает влага [статья наша].

Изменение физико-механических свойств материалов при увлажнении обусловлено образованием различных связей влаги с материалом. Согласно классификации академика П.А. Ребиндера, все формы связи делят на три группы: химическую, физико-химическую и физико-механическую. Основным признаком классификации является интенсивность энергии связи – энергии, затрачиваемой на разрушение связи [4].

При образовании кристаллогидратов возникает наиболее прочная – химическая связь. При этом образуется новое вещество, а вода, как свободная жидкость, исчезает. Химическая связь нарушается при прокаливании или химическом воздействии.

Физико-химическая связь включает адсорбционную, осмотическую и структурную. Адсорбционная влага отличается от воды, так как не обладает свойствами свободной жидкости и не растворяет водорастворимые вещества, что особенно важно для процессов увлажнения кожи, не замерзает, что свидетельствует о значительной энергии связи. Адсорбционная влага образуется в результате присоединения молекул воды функциональными группами коллагена или полимеров.

При избирательной диффузии воды через полупроницаемую мембрану образуется осмотическая влага, структурная – при формировании геля.

Влагу, связанную физико-механически, называют влагой, находящейся в капиллярах и обусловленной силами поверхностного натяжения и капиллярным давлением. Капилляры, радиус которых меньше 0,1 мкм, называют макрокапиллярами, а влагу, заполняющую их, микрокапиллярной. Капилляры с радиусом больше 0,1 мкм и меньше 10 мкм называют макрокапиллярами, а влагу, находящуюся в них, микрокапиллярной. Если размер пор более 10 мкм, они не являются капиллярами, так как на влагу, заполняющую их, оказывает влияние сила тяжести. Жидкость, заполняющая поры и углубления размером более 10 мкм, называют влагой намокания или влагой смачивания. Изменение физико-механических свойств кожи при увлажнении зависит не только от её влагосодержания, но и от характера обводнения.

При проведении технологических операций необходимо учитывать характер обводнения материала, так как различные формы связи влаги с материалом по-разному воздействуют на его свойства.

На деформационные свойства кожи существенно влияет адсорбционная и микрокапиллярная влага [4]. Адсорбционная влага занимает самые малые пространства, образуя сольватные оболочки вокруг полярных групп белковых цепей, и оказывает расклинивающее действие, раздвигая белковые цепи на расстояние от 1 до 1,4 мкм. Под влиянием адсорбционной влаги увеличиваются коэффициент поперечного сокращения материала, удлинения при различных напряжениях и предел прочности при растяжении, снижаются деформирующие усилия. Микрокапиллярная влага оказывает расклинивающее действие на стенки капилляра, увеличивая толщину и площадь кожи. Под влиянием микрокапиллярной влаги меняются механические свойства кожи при растяжении. Кожа таннидного дубления имеет максимальную прочность при увлажнении воздухом 97 %-й влажности. Кожи хромового и хромтаннидного дубления в этих условиях имеют максимальное удлинение при растяжении.

На размеры кожи почти не влияет влага намокания. Так как влага намокания обладает свойствами свободной жидкости, она может вымывать из кожи водорастворимые вещества, дубители, красители. Кроме того, влага намокания замедляет процесс сушки кожи, поэтому её называют балластной. Введение влаги намокания в кожу нежелательно.

Таким образом, как показано в работе [4], на формовочные свойства и формоустойчивость обуви в целом наибольшее влияние оказывает микрокапиллярная влага. В настоящее время гарантированно воздействовать на микрокапилляры можно с применением предварительного вакуумирования кож, при котором молекулы пара, находящиеся в разреженном состоянии, конденсируются только в микрокапиллярах, что обеспечивает, как указано в работе Л.В. Лариной [4], улучшение показателей физико-механических свойств кожи, характеризующих их формуемость и формоустойчивость.

Наиболее распространённый процесс для придания формуемости – это сорбционное увлажнение, состоящее из подвода увлажняющей среды к поверхности кожи (внешний массообмен), перемещения влаги в виде пара (жидкости) внутри материала и поглощения влаги внутри материала адсорбцией и капиллярной конденсацией (внутренний массообмен).

При этом обеспечивается равномерное обводнение кожи, так как мелкие и средние капилляры, в которых конденсируется капиллярная влага, распределены равномерно, почти независимо от топографических участков кожи [4]. Основным недостатком сорбционного способа является значительная продолжительность.

При сорбционном способе увлажнения интенсификация внешнего массообмена может быть осуществлена за счёт повышения температуры, влажности и скорости движения влажного воздуха, применения соплового обдува, предварительного вакуумирования.

За счёт применения осциллирующего режима введения в увлажнительную среду активирующих добавок, изменения механизма переноса влаги внутри материала за счёт применения вакуума может быть осуществлена интенсификация внутреннего массообмена, который является определяющим для кожевенных материалов [8].

Интенсификация процесса сорбционного увлажнения за счёт режимных параметров (температуры, влажности, скорости обдува) имеет естественные пределы [1, 2].

Применение осциллирующего режима увлажнения: более высокой температуры (40–50 °С) на первом этапе и более низкой (18–20 °С) на втором этапе, позволяет интенсифицировать процесс сорбционного увлажнения. Эффект ускорения введения влаги при таком способе увлажнения обуславливается сложным механизмом массообмена, особенности которого не вполне изучены [4]. Такой режим позволяет исключить конденсацию влаги на поверхности заготовок на первом этапе, обеспечить конденсацию водяного пара внутри пористой структуры материала на втором этапе, а также снизить влагопотери перед формованием.

При сорбционном способе увлажнения применение вакуума позволяет резко интенсифицировать процесс введения влаги за счёт увеличения коэффициента внешней диффузии. Влияние коэффициента внешней диффузии на скорость сорбции влаги примерно в 100 раз больше величины коэффициента внутренней диффузии [4, 8]. При этом способе происходит и изменение механизма переноса влаги внутри материала с диффузионного на эффузионный, скорость которого значительно превосходит скорость диффузионного.

Разрушение водородных связей и образование новых связей между молекулами воды и гидрофильными группами структурных элементов кожи являются особенностью вакуумно-сорбционного увлажнения. Причём этот эффект проявляется в большей степени при малых парциальных давлениях паров воды. Некоторые молекулы воды, чаще всего сорбируемые в

первый момент из паров при низком парциальном давлении, взаимодействуют с полярными группами, находящимися в молекулах выдубленного коллагена на поверхности структурных элементов кожи, образуют водородные связи и переходят в иммобилизованное состояние. А так как при таком способе увлажнения происходит эффузионный перенос влаги в виде пара с последующей конденсацией её только в микрокапиллярах ( $r < 10^{-7}$  м), то эта влага и оказывает существенное влияние на изменение физико-механических свойств кожи.

Контактный (термодиффузионный) способ увлажнения принципиально отличается от рассмотренных выше способов, так как при этом способе влага движется под действием температурного градиента за счёт всех трёх видов термовлагопроводности (термодиффузии, капиллярной термовлагопроводности, относительной термодиффузии пара и воздуха) [6]. Он существенно ускоряет процесс введения влаги по сравнению с сорбционным, но интенсивное тепловое воздействие при температуре 75–105 °С затрагивает связи на уровне микроструктуры кожи, что приводит к нежелательным изменениям свойств материала. Существенным недостатком термодиффузионного способа увлажнения является невозможность использования его для увлажнения объёмных заготовок.

Наиболее эффективным, как следует из анализа существующих способов увлажнения заготовок верха обуви с точки зрения интенсификации процесса и влияния на физико-механические свойства кожи, является вакуумно-сорбционный способ увлажнения.

Вакуумно-сорбционный способ позволяет резко интенсифицировать процесс введения влаги в материал, что особенно важно для кож повышенной толщины, для которых реализация только сорбционного способа увлажнения до нормируемого значения влажности требует значительного времени. Увлажнение материалов влажным насыщенным паром в условиях пониженного давления ускоряется в результате изменения механизма переноса пара внутри материала с диффузионного на эффузионный.

Влажно-тепловая пластификация заготовок верха обуви проводится между отдельными этапами формования, использование которой позволяет снизить количество влаги, введённое в заготовку при увлажнении. В дальнейшем это способствует сокращению продолжительности сушки или замене её на влажно-тепловую фиксацию.

Этот процесс обычно осуществляется с помощью нагретого пара, выполняющего одновременно роль тепло- и влагоносителя [2].

Как следует из анализа процессов и оборудования для гигротермического воздействия, применение вакуума обеспечивает изменение физико-механических показателей свойств кож, характеризующих их формуемость с одновременным изменением времени воздействия.

На основе анализа наиболее эффективным, из существующих способов гигротермической обработки для придания обувным материалам свойств формуемости - увлажнения заготовок верха обуви с точки зрения интенсификации процесса и влияния на физико-механические свойства кожи, является вакуумно-сорбционный способ увлажнения. При сорбционном способе увлажнения применение вакуума позволяет изменить механизм переноса влаги внутри материала с диффузионного на эффузионный, скорость которого значительно превосходит скорость диффузионного.

Вакуумно-сорбционный способ позволяет резко интенсифицировать процесс введения влаги в материал, что особенно важно для кож повышенной толщины, для которых реализация только сорбционного способа увлажнения до нормируемого значения влажности требует значительного времени. Увлажнение материалов влажным насыщенным паром в условиях пониженного давления ускоряется в результате изменения механизма переноса пара внутри материала с диффузионного на эффузионный [4].

Таким образом, предложена следующая классификация способов гигротермической обработки для придания обувным материалам свойств формоустойчивости и направления их интенсификации, представленные на рисунке 1 [6].

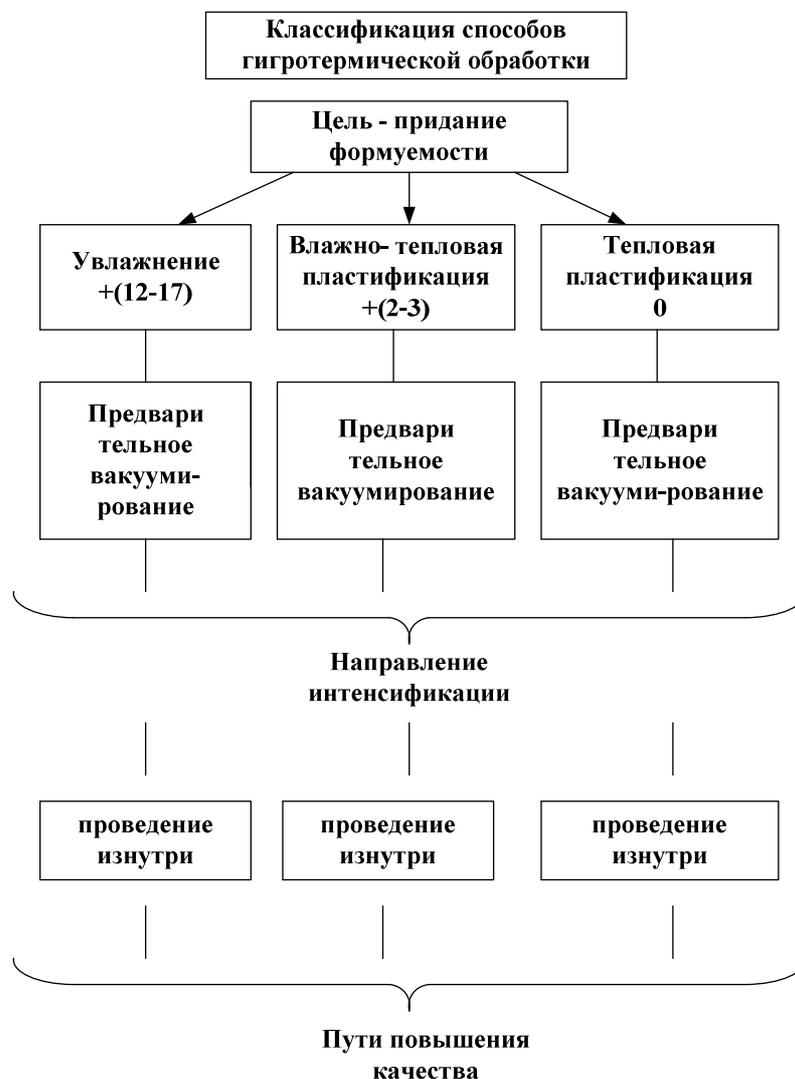


Рисунок 1. Классификация способов гигротермической обработки для придания обувным материалам свойств формуемости и направления их интенсификации

На основании предложенных способов интенсификации гигротермической обработки следует, что в настоящее время достичь максимальной формуемости можно, используя предварительное вакуумирование, а также проведение данных операций изнутри, что возможно с применением перфорированных или пористых колодок на основании существующего способа гигротермической фиксации [5].

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России в рамках ФЦП по гранту № 14.В37.21.0929.*

### Список литературы

1. Адигамов К.А. Вакуумно-сорбционное увлажнение заготовок верха обуви: монография / К.А. Адигамов, Л.В. Ларина; Южно-Рос. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2000. – 95 с.
2. Адигезалов Л.И. Увлажнение, сушка и влажно-тепловая обработка в обувном производстве / Л.И. Адигезалов. – М.: Лёгкая и пищевая промышленность, 1983. – 136 с.
3. Зыбин Ю.П. Технология изделий из кожи: учебник для студентов вузов лёгкой промышленности. – М.: Лёгкая индустрия, 1975. – 464 с.
4. Ларина Л.В. Исследование процесса и разработка установки для вакуумно-сорбционного увлажнения деталей верха обуви: дис. ... канд. техн. наук. – М., 1991. – 135 с.
5. Патент РФ №2349238 20.03.2009
6. Смирнов В.В. Разработка универсальной вакуумной установки для интенсифицированной гигротермической обработки заготовок верха обуви: дис. ... канд. техн. наук. – ЮРГУЭС., 2011. – С. 37-38.
7. Смирнов В.В., Ларина Л.В., Черунова И.В., Меркулова А.В., Щеникова Е.А. Методы интенсификации процессов гигротермической обработки для придания материалам легкой промышленности свойств формоустойчивости// Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6; URL: <http://www.science-education.ru/106-7971>
8. Чесунов В.М. Оптимизация процессов сушки в лёгкой промышленности / В.М. Чесунов. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 112 с.

**Рецензенты:**

Бринк И.Ю., д.т.н., профессор, профессор кафедры «Моделирование, конструирование и дизайн», Институт сферы обслуживания и предпринимательства (филиал) ДГТУ, Минобрнауки РФ, г. Шахты.

Прокопенко Н.Н., д.т.н., профессор, профессор кафедры «Информационные системы и радиотехника», Институт сферы обслуживания и предпринимательства (филиал) ДГТУ, Минобрнауки РФ, г. Шахты.