

Введение Ворсовые шлифованные кожи широко используются в качестве материалов верха обуви различного ассортимента, при производстве спецодежды. Эстетические, гигиенические и эксплуатационные свойства изделий во многом зависят от способности поверхности материала противостоять воздействию факторов внешней среды, определяющая роль при этом принадлежит смачиванию. Поверхности шлифованных кож характеризуются определенной шероховатостью и крайне неоднородны, эти обстоятельства в совокупности с капиллярно-пористой морфологией лицевого слоя необходимо учитывать при анализе кинетики смачивания материалов на их основе. Смачивание кож со структурно неоднородной поверхностью, механизмы растекания и впитывания капель воды будут во многом зависеть от гидрофильности отдельных элементов её структуры (капилляров, пор, коллагеновых волокон и т.д.). Кроме того, неоднородность поверхности и, как следствие, содержащийся в поверхностном слое воздух, относятся к факторам, способствующим реализации гетерогенного режима смачивания (модель смачивания Кассии - Бакстера) [1, 2]. Цель работы - определение степени влияния морфологии поверхности различных типов шлифованных кож на кинетику смачивания, растекания и впитывания капли воды для прогнозирования их эксплуатационных свойств. Экспериментальная часть В работе исследовали несколько видов натуральных кож: спилки (Россия, ГОСТ 1838-91) и шлифованные кожи (спилки-велюр, нубук производства Кореи). Определение краевого угла смачивания Θ по методу «сидячей капли» и оценку изменения ореола капли проводили на основании анализа снимков, полученных при видеозаписи растекания и впитывания капли с помощью цифрового микроскопа MC-40, снабженного видеокамерой. Относительный ореол капли рассчитывали как отношение текущего значения к начальному размеру. Последний определяли путем экстраполяции начального участка кинетической зависимости ореола ко времени, равному нулю. Микроструктуру поверхности исследовали с помощью цифрового стереоскопического микроскопа DMW143 и сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-5300LV. Определение уравнений функциональных зависимостей, описывающих экспериментальные результаты, проводили с помощью метода наименьших квадратов. Адекватность использованных математических моделей устанавливали по критерию Фишера при доверительной вероятности 0.95. Результаты и их обсуждение На рис. 1 и 2 представлены снимки поверхностей исследуемых кож. В случае спилка (а) она неоднородна по структуре и содержит множество капилляров, размер которых не превышает 50-100 мкм, пор, ворсинок и т.д. На поверхности нубука (б) наблюдаются как ровные, гладкие участки, так и разреженный (остаточный) ворсовый покров. Размер ровных участков составляет $\approx 1 \times 1$ мм, на поверхности видны дефекты (поры), средний диаметр которых изменяется от 5 до 30 мкм. Рис. 1 - Оптические снимки поверхностей спилка (а), нубука (б) и спилка-велюра

(в), увеличение оптических снимков $\times 4$ Рис. 2 - РЭМ-снимки поверхностей спилка (а), нубука (б) и спилка-велюра (в), масштаб, указанный на РЭМ-снимках, соответствует 200 мкм (г, д) и 1 мм (е) Поверхность спилка-велюра (в) крайне неоднородна и содержит множество капилляров (каналов). Следует заметить, что на поверхности спилка-велюра, помимо пор и капилляров, наблюдается и множество ворсинок, которые, в отличие, например, от нубука, изогнуты к поверхности и образуют своеобразную сетку, находящуюся над поверхностью кожи. Вероятно, разная морфология поверхности материалов будет влиять на кинетику изменения краевого угла смачивания, а также на поведение капли на кожах. На рис. 3 приведены экспериментальные значения краевых углов смачивания Θ от времени нахождения капли на поверхности спилка, нубука и спилка-велюра. Начальный краевой угол смачивания этих материалов больше 90° , что могло бы свидетельствовать об их гидрофобности, однако величины краевых углов смачивания уменьшаются со временем, причем максимальная скорость изменения этой характеристики наблюдается для спилка, а минимальная - для спилка-велюра. Рис. 3 - Кинетические зависимости краевого угла смачивания воды на поверхности образцов спилка (1), нубука (2) и спилка-велюра (3), штриховой линией отмечен краевой угол смачивания, равный 90° Поверхность спилка-велюра сохраняет кажущуюся гидрофобность до 4 мин, а затем краевой угол смачивания достигает значения 85° . Следовательно, спустя 4 мин поверхность спилка-велюра также можно охарактеризовать как гидрофильную. На предварительном этапе исследований мы ограничились линейным приближением в описании процессов изменения краевого угла смачивания. Скорость процесса определялась как производная функции угла смачивания капли по времени. В таблице 1 приведены полученные значения скорости изменения краевого угла смачивания на различных кожах. Растекание и впитывание капли на поверхности спилка происходит достаточно быстро и с постоянной скоростью. В случае нубука и спилка-велюра наблюдаются две кинетические области изменения Θ , характеризующиеся разными скоростями. Для системы нубук-капля скорости уменьшения краевого угла смачивания на первом и втором участке различаются почти в 2 раза, а в случае спилка-велюра - почти в 4 раза. Таблица 1 - Скорости изменения краевых углов смачивания Θ и относительных размеров ореолов капли D для разных типов кож Вид материала Скорость изменения Θ , град/мин Скорость изменения D , мм-1 Спилки 115,1 1,22 Нубук 1 (медленная) стадия 2 (быстрая) стадия 12,0 0,10 22,5 0,75 Спилки - велюр 1 (медленная) стадия 2 (быстрая) стадия 6,3 0,00

Изменение краевого угла смачивания со временем связано как с растеканием, так и впитыванием капли. За наблюдаемый период времени испарением капли можно пренебречь. Кинетика растекания капли была оценена по скорости изменения ореола мокрого следа от капли воды на поверхности этих материалов (рис. 3, 4). Значения скорости изменения относительного диаметра ореола капли

представлены в таблице. Рис. 4 - Поведение капли на поверхности спилка в течение времени: 0 (а), 10 (б), 30 (в) и 60 с (г); нубука - 1 (д), 2 (е), 3 (ж) и 4 мин (з); и спилка-велюра - 2 (и) и 5 мин (к). На спилке растекание и впитывание капли сопровождается капиллярным течением по микроразмерным капиллярам (каналам), находящимся между структурными элементами поверхности: края мокрого пятна от капли через 10 с становятся неровными, а спустя 60 с, т.е. по окончании впитывания, ореол от капли имеет неопределенную форму (рис.4 а-г). Процесс растекания характеризуется постоянной скоростью (рис. 5, прямая 1). Быстрое растекание и впитывание капли позволяет сделать вывод о гидрофильности микроструктурных элементов поверхности спилка. Рис. 5 - Кинетические зависимости изменения относительного ореола капли на поверхности спилка (1), нубука (2) и спилка-велюра (3). Поведение капли на поверхности нубука принципиально отлично (рис.4 д-з). В течение 1-2 мин наблюдается впитывание капли этим материалом без заметного изменения размера ореола. Затем размер ореола увеличивается, при этом диаметр самой капли мало изменяется. Если на первой стадии скорость впитывания поверхностным слоем явно больше скорости растекания, то на второй, наоборот, скорость растекания превышает скорость впитывания. Поведение капли на поверхности нубука можно охарактеризовать как обратное смачивание поверхности. Как следствие, зависимость относительного диаметра ореола капли D от времени содержит два участка со скоростью изменения D , различающейся почти в 7 раз (рис. 5, прямая 2). Необычное поведение капли, вероятно, связано с разной плотностью поверхностного и внутреннего слоя нубука, что, в свою очередь, предопределяется технологией получения этого вида обувных кож. Скорость впитывания и растекания капли на поверхности нубука заметно меньше, чем в случае спилка. Если для системы «капля-спилок» растекание и впитывание проходит за 1 мин, то в случае нубука - за 4 мин. При наблюдении за каплями на поверхности спилка-велюра не наблюдается заметного изменения геометрии ореола от капли в течение 3 минут (рис. 4). Незначительный рост его линейных размеров происходит спустя 3-4 мин. Вероятно, изменение краевого угла смачивания связано с впитыванием капли, при этом растекание капли по поверхности практически отсутствует (скорость изменения относительного размера ореола капли практически равна нулю). Капля как бы «проваливается» в объем материала. Скорость изменения относительного ореола капли D для этой кожи на втором участке также минимальна среди исследуемых образцов (рис. 5, прямая 3). Как говорилось выше, поверхность спилка-велюра крайне неоднородна и содержит множество капилляров (каналов). Казалось бы, такая дефектная структура поверхности материала должна способствовать быстрому впитыванию капли. В действительности наблюдается обратное. Следует заметить, что на поверхности спилка-велюра, помимо пор и капилляров, наблюдается и множество ворсинок,

которые, в отличие, например, от нубука, изогнуты к поверхности и образуют своеобразную сетку, находящуюся над поверхностью кожи (рис.1 в). Эта особенность расположения ворса спилка-велюра, сформированная при получении материала, образует воздушную прослойку между ворсовым покровом и поверхностью кожи, которая защищает материал от быстрого проникновения воды в объем. Впитывание капли происходит тогда, когда смачиваются, промокают структурные элементы (ворсинки) «сетки». Таким образом, исследования изменения краевого угла смачивания и размера ореола капли во времени позволили установить особенности поведения капли на структурно-неоднородных поверхностях кож. В случае спилка впитывание и растекание капли и, как следствие, уменьшение краевого угла смачивания, увеличение диаметра ореола капли осуществляется равномерно, скорости изменения этих характеристик не изменяются до полного её впитывания. На основании полученных данных можно сделать вывод, что на поверхности спилка реализуется гомогенный режим смачивания. Для шлифованных кож из-за особенностей расположения остаточного ворса на поверхности (спилок-велюр) или плотности поверхностного слоя кожи (нубук) для впитывания и растекания капли характерны индукционные периоды, в течение которых скорости изменения краевых углов и диаметров ореолов капли невелики. Эти периоды кажущейся гидрофобности, т.е. когда краевые углы смачивания больше 90° , вероятно, характеризуют гетерогенный режим смачивания. По окончании этого периода, скорости указанных процессов резко возрастают, и реализуется гомогенный режим смачивания. Заключение Микроструктура поверхности кож при условии гидрофильности её структурных элементов определяет режим смачивания и длительность индукционного периода перехода от гетерогенного к гомогенному смачиванию. Гетерогенный режим смачивания отличают низкие скорости впитывания и растекания. Гомогенное смачивание характеризуется высокими скоростями впитывания и растекания капли. Использование спилка, нубука и спилка-велюра в качестве наружных деталей верха обуви нецелесообразно ввиду их гидрофильности и требуется дополнительная гидрофобизация их поверхности. Морфологические особенности шлифованных кож не обеспечивают устойчивые гидрофобные свойства, для достижения которых требуется нанесение высокоэффективного гидрофобизатора.