

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ
РЕСПУБЛИКИ

АЗЕРБАЙДЖАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭКОНОМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ: ТОВАРОВЕДЕНИЕ

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ: Экспертиза и маркетинг потребительских товаров

ВЫПУСКНАЯ РАБОТА

ТЕМА: Износостойкость подошвенных кож и влияние ее на
эксплуатационные свойства обуви

РУКОВОДИТЕЛЬ РАБОТЫ: доктор философии Джафарова Е.Н.

СТУДЕНТ: Сафаров Владимир Артурович

СЕКТОР: русский

ГРУППА: 2321

«Утверждаю»

Заведующий кафедрой: _____ проф. А.П.ГАСАНОВ

БАКУ – 2015

ПЛАН

ВВЕДЕНИЕ	3
I. Краткие сведения об износе подошвенных кож	7
II. Основные положения теории износостойкости кожи	11
III. Причины связи между износо- и термостойкостью кожи	17
IV. Изучение прочности на истирание кожи для низа обуви	21
V. Особенности трения и износа подошвенной кожи	26
VI. Факторы, влияющие на износостойкость кожи	31
VII. Пути повышения износостойкости подошвенных кож	46
ВЫВОДЫ	49
ЛИТЕРАТУРА	53

ВВЕДЕНИЕ

Значительное повышение жизненного уровня людей, неразрывно связано с дальнейшим развитием производства предметов народного потребления, в частности обуви и других изделий из кожи, с улучшением их качества.

К важнейшим показателям, характеризующим качество кожи и изделий из нее, относятся их термо- и износостойкость.

В процессе эксплуатации обуви ее детали подвергаются различным многократным деформациям - изгибу, сжатию, растяжению. Отсутствие достаточно высокой устойчивости кожи к истиранию и этим деформациям является главной причиной относительной недолговечности обуви.

Согласно современным представлениям о прочности твердых тел, их разрушение представляет собой процесс термохимической деструкции, ускоренной действием внешних механических сил.

При деформации тела под влиянием этих сил развиваются повышенные температуры, обуславливающие в конечном счете разрушение материала. Поэтому причины недостаточной прочности и долговечности материалов в первую очередь надо искать в их низкой термостойкости.

Вот почему все излагаемые в этой монографии вопросы качества кожи, ее механическая прочность, тягучесть, упругость, выносливость, износостойкость и другие важнейшие свойства непосредственно увязаны с ее термостойкостью.

Особенностью современных исследований в области изучения основных свойств полимерных материалов и в том числе натуральной кожи является то, что проявление тех или иных свойств в процессе эксплуатации материала ставится в зависимость от химического состава, строения и структуры вещества.

Характерным свойством кожи является ее способность резко сокращать свои размеры при достижении определенной температуры в процессе нагревания. Это явление названо свариванием.

В настоящее время бесспорным стал тот факт, что температура сваривания коллагена выступает в качестве основного показателя структурной устойчивости белкового вещества. После того как было показано, что коллаген дермы в процессе сухого нагревания при определенной температуре может переходить в вязкотекучее состояние, появился новый показатель термостойкости и степени продубленности кожи - температура текучести.

Примечательно, что температура текучести, как и температура сваривания, очень чувствительна ко всяким воздействиям на коллаген, вызывающим изменения взаимодействия между его структурными элементами. Эти два показателя могут быть использованы для контроля за процессами, происходящими в структуре коллагена под действием различных факторов.

На основании опытных данных по свариванию сухого коллагена выдвинуты теоретические представления, являющиеся дальнейшим развитием современных взглядов на характер дубления.

Показано, что хотя переход в вязкотекучее состояние сопровождается термической деструкцией коллагена, тем не менее чувствительность температуры текучести к химическим взаимодействиям коллагена с другими веществами позволяет широко использовать этот показатель для исследовательских и практических целей.

Кожа подвергается действию тепла в процессах кожевенного и обувного производства. Поэтому излагаемые в монографии вопросы об отношении кожи к нагреванию наряду с научным интересом представляют большую фактическую ценность, как и данные о характере усадки кожи при

нагревании, степени ее обратимости, о факторах, влияющих и, величину усадки и ее обратимость.

Основным процессом, формирующим все ценные свойства кожи, является дубление. Именно в зависимости, от метода дубления и характера дубителя кожа приобретает необходимые при ее практическом использовании те или другие полезные свойства. Влияние дубления на эти свойства и в особенности связь деформационно-прочностных свойств с показателями термостойкости кожи.

Большое значение для оценки качества кожи имеют новые показатели кожеобразования, характеризующие степень формирования ее пористой структуры. Эти показатели, также связанные с термостойкостью, непосредственно могут быть использованы для объективной характеристики таких ценных свойств кожи и обуви, как гигиенические, теплозащитные, прочностные и др.

В данной работе подробно рассматривается износостойкость подошвенных кож. Кожаная подошва обычно изнашивается гораздо быстрее, чем детали верха обуви. Поэтому главной проблемой продления срока службы обуви является повышение износостойкости подошвы.

В этой области проведено много исследований, успех которых в значительной степени был predetermined наличием ряда теоретических представлений о природе изнашивания и основных факторах износостойкости подошвы, сформулированных ранее одним из авторов монографии.

Весьма примечательно, что последующие экспериментальные работы в этой области, проведенные рядом исследователей, а также практика работы кожевенных заводов успешно подтвердили теорию износостойкости подошвенных кож.

Излагаемые по данному вопросу сведения будут содействовать дальнейшему повышению износостойкости подошвенных кож и могут быть широко использованы для изучения износостойкости других материалов.

Важнейшие физико-механические свойства кожи в конечном итоге определяются ее внутренней структурой, поэтому величина температуры сваривания как показатель устойчивости структуры оказывается связанной с показателями многих физико-механических свойств кожи. Вследствие этого температура сваривания (также и температура текучести) как мера структурной устойчивости коллагена приобретает значение очень важного показателя качества кожи.

I. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗНОСЕ ПОДОШВЕННЫХ КОЖ

Долговечность и надежность изделий определяется прежде всего их устойчивостью к износу. Повышение прочности твердых тел и создание новых износостойких материалов относится к задачам физико-химической механики. Решение этих задач связано с нахождением зависимости между прочностью материалов, их составом, структурой, с установлением связи между износостойкостью и другими свойствами материалов.

Износостойкость - важнейший показатель качества готовых изделий из кожи.

Одним из основных факторов, определяющих долговечность кожаных изделий и в особенности обуви, является износ деталей низа. Сквозное протирание кожаной подметки и подошвы сапог наблюдается в среднем уже через 114 дней фактической носки, а задние участки кожаной набойки изнашиваются еще быстрее.

В процессе носки обуви подошва подвергается динамическому сжатию и изгибу, а между нею и поверхностью опоры происходит трение качения и скольжения. Деформация набойки обуви связана с трением скольжения и сжатием под действием сильно сосредоточенных и частично ударных нагрузок, возникающих при ступании на опорную поверхность. Все деформации низа обуви в процессе носки имеют повторный характер с частотой 60-80 раз в минуту и зависят от площади касания и величины опорного давления.

Отдельные участки подошвы подвергаются воздействию сосредоточенных нагрузок, что объясняется неравномерностью распределения давления по площади стопы, особенно в области плюсневых бугорков, а также наличием на подошве выпуклостей, обусловленных конструкцией обуви.

Наиболее напряженными являются носочная и пучковая части подошвы. Минимальный радиус кривизны при изгибе подошвы равен 5 см. Напряжение сжатия находится обычно в пределах 0,4-0,7 мН/м², но в отдельных участках превышает даже 1 мН/м².

Эти данные получены К. М. Платуновым и И. К. Бахтпаровым по отпечатку окрашенных подошв при ходьбе по белой бумаге, т. е. в пересчете на номинальные площади касания.

Фактические же площади касания оказались во много раз меньше, а удельные нагрузки в десятки раз превышают напряжения, установленные К.М.Платуновым и И.К.Бахтиаровым и достигают 20-35 мН/м², а в отдельных участках 50 мН/м². Причем эти данные получены путем соприкосновения кожаной подошвы с гладкой поверхностью стеклянных призм методом полного внутреннего отражения.

При хождении по неровному грунту напряжения составляют более 100 мН/м², т. е. уже являются разрушающими при сжатии. На основании этого можно сделать вывод, что высокие опорные давления являются основным фактором, обуславливающим интенсивное изнашивание подошвы обуви.

Величина опорных давлений зависит от массы носчика, скорости ходьбы и т. д. Динамический коэффициент (отношение динамической нагрузки к массе носчика) при ходьбе колеблется в пределах от 0,8 до 1,6. При нормальной походке носчика преобладает трение качения, сопровождающееся трением скольжения. При качении преобладает скорость в 70 см/с, а при скольжении - около 30 см/с .

Зона наибольшего износа занимает около 25% общей площади подметки. Поскольку срок службы подметки или подметочной части подошвы определяется стойкостью ее в зоне наибольшего износа, то при изучении износостойкости подошвы наблюдение ведется в основном за этим участком.

Ввиду трудности моделирования условий эксплуатации подошвы, до сих пор одним из основных методов оценки качества подошвенной кожи продолжает оставаться опытная носка обуви. Однако исследование износостойкости подошвенной кожи с помощью опытных носок обуви является весьма длительной и трудно контролируемой работой, в связи с чем за последние годы все шире применяются для этой цели различные лабораторные приборы, позволяющие более строго, чем при опытной носке, соблюдать заданные условия истирания.

Кожа характеризуется большой неравномерностью свойств по топографическим участкам: голы имеют значительно меньшую стойкость к износу, чем чепрак, а в пределах чепрака наиболее износостоек огузок, что в основном объясняется их разной микроструктурой. В чепрачной части пучки волокон коллагена уложены более плотно и под большим углом сплетения, чем в поле, которая отличается большой рыхлостью.

Стойкость кожи к истиранию тем больше, чем выше угол переплетения волокон в коже. Однако это различие в износостойкости наблюдается лишь при истирании кожи с поверхности, тогда как при истирании тех же участков кожи с торца подобное различие не наблюдается.

Изложенное привело к выводу, что различие в носкости отдельных топографических участков кожи в основном связано с различием в углах наклона пучков волокон к поверхности кожного покрова. Чем выше угол наклона пучков волокон, тем более устойчива кожа как к износу при эксплуатации обуви, так и к истиранию на приборах.

Теми же различиями в микроструктуре обусловлена разная стойкость к истиранию слоев дермы: самый стойкий сетчатый, затем сосочковый, и, наконец, лицевой слой. Сетчатый слой дермы отличается наиболее плотным переплетением пучков волокон, располагающихся под большим углом к поверхности кожного покрова.

Наличие в более рыхлых лицевом и сосочковом слоях кожи пучков волокон с меньшим углом наклона очевидно, является основной причиной их пониженной носкости. Более рыхлое строение ткани этих слоев также является причиной малой стойкости к износу.

Неоднородность свойств кожи как по топографическим участкам, так и по толщине, обусловлена наряду с неодинаковой микроструктурой различием ее химического состава.

II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ КОЖИ

Изнашивание подошвенной кожи является следствием постепенного отрыва структурных элементов коллагена друг от друга в результате разрушения химических и межмолекулярных связей под действием внешних сил и развивающихся в самой коже термофлуктуационных процессов .

Подтверждением такого представления об изнашивании полимерных подошвенных материалов и в том числе натуральной кожи было обнаружение связи между износостойкостью кожи и ее температурой сваривания, характеризующей структурную устойчивость коллагена.

Затем были получены экспериментальные данные, подтверждающие наличие прямой зависимости между температурой сваривания, упругими свойствами и износостойкостью подошвенных кож различных видов дубления. Это позволило объяснить их износостойкость с точки зрения термофлуктуационных процессов, развивающихся под влиянием деформирующих сил при носке обуви.

Интенсивное изнашивание относительно пластичной подошвы например, из кожи чисто танидного дубления, объясняется наращиванием в ней остаточных деформаций в результате постепенного уплотнения и усиления трения между ее структурными элементами. Вследствие этого гистерезисные потери возрастают, теплообразование увеличивается, температура поверхности истираемой подошвы повышается, причем тем сильнее, чем ниже упругие свойства кожи.

В результате возросшего теплового движения происходит разрыв цепей и межмолекулярных связей в структуре коллагена, облегчается отрыв структурных элементов друг от друга, что способствует увеличению износа подошвы.

Еще при разработке первых основных положений теории износостойкости подошвы предполагалось, что разрыв межцепных связей в структуре кожи при изнашивании (истирании) подошвы происходит вследствие одновременного действия механических напряжений и теплового движения, порождающего энергетические флуктуации, т. е. процесс разрушения подошвенного материала при эксплуатации обуви имеет термоактивационную природу.

Полученные экспериментально данные о наличии связи между термо- и износостойкостью подошвенной кожи не оставляют сомнений в справедливости этого вывода, который подтверждается также установлением прямой зависимости между износостойкостью импрегнированной кожи и температурой плавления (размягчения) импрегната, о чем будет подробнее сказано ниже.

Следовательно, связь между износостойкостью подошвенной кожи, величиной прилагаемой силы и температурой на поверхности трения T образца может быть выражена экспоненциальной зависимостью, подобной зависимости прочности материала от температуры и времени действия приложенной силы, установленной Н.С.Журковым для ряда твердых тел при одноосном растяжении:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{rT}}$$

где τ - износостойкость подошвенной кожи;

σ - истинное давление в местах касания подошвы и опорной поверхности;

T - температура, развивающаяся на поверхности истирания;

τ_0 - постоянная, численно близкая периоду собственных тепловых колебаний атомов разрушаемого материала;

U_0 - энергия активации разрушения связей, пропорциональная интенсивности сшивания при дублении структуры коллагена и температуре сваривания;

γ - коэффициент, учитывающий неоднородность распределения напряжения по молекулярным цепям кожи;

e - основание натурального логарифма;

r - постоянная Больцмана.

Исходя из анализа этой зависимости, можно заключить, что износостойкость подошвы должна быть тем выше, чем больше энергия активации, т. е. выше прочность образующихся при дублении кожи поперечных связей (или чем выше температура сваривания) и чем меньше фактическое опорное давление на подошву и ниже температура на поверхности истирания.

Все это подтверждается экспериментальными данными.

Согласно излагаемым представлениям, требованию высокой износостойкости в большей степени отвечает термостойкая и относительно более эластичная подошва, так как в участках соприкосновения ее с опорной поверхностью истинные давления меньше (челю менее эластичных подошв) и, вероятно, также меньше величина коэффициента γ учитывающего природу и структуру материала и неоднородность распределения напряжений по молекулярным цепям.

В частности, величина коэффициента γ вероятно зависит от природы исходного сырья, интенсивности взаимодействия между смежными структурными элементами кожи и характера взаимодействия подошвы с опорной поверхностью.

Таким образом, разрушение подошвенной кожи в процессе эксплуатации обуви можно рассматривать как типичный термофлуктуационный процесс, происходящий под действием механической и тепловой энергии.

Поэтому формула может быть с успехом использована для объяснения процесса разрушения подошвы при носке обуви.

Выводы, сделанные на основании анализа уравнения С. И. Журкова для случая изнашивания подошвенных кож, совпадают со сформулированными одним из авторов рекомендациями по повышению их износостойкости, а также в значительной степени справедливы и для подошвенных резин.

В частности, снижение (до определенного предела) опорных давлений на подошву вследствие повышения ее эластичности и понижение температуры на поверхности истирания, несомненно, будут способствовать повышению ее износостойкости.

Наиболее слабыми участками, т. е. участками, где при истирании кожи начинают разрушаться межцепные связи, могут быть границы раздела надмолекулярных структурных элементов, а именно неупорядоченные области структуры коллагена.

Последние имеют менее плотную структуру, чем кристаллические зоны, они более доступны для дубящих веществ, а в молекулярных цепях областей сосредотачиваются большие напряжения, причем неравномерно распределенные.

Образовавшиеся в этих областях при дублении поперечные связи в процессе истирания кожи, очевидно, также разрушаются, так как степень износа зависит от числа и прочности связей (от интенсивности дубления).

Справедливость теории износостойкости подтверждается экспериментами многих исследователей.

Эта теория впервые позволила объяснить причины различия в износостойкости подошвенных кож различных видов дубления и наметить научно-обоснованные направления повышения такого их важнейшего свойства.

Изнашивание подошвы, происходящее вследствие отрыва структурных элементов кожи, связано с разрывом межцепных связей, поэтому при одном и том же механическом усилии износ подошвы, очевидно, тем выше, чем выше температура поверхности истирания кожи.

Благодаря более высоким упругим свойствам и меньшей жесткости подошвенной кожи хромового дубления в процессе носки обуви разогреваются меньше и имеют меньшие гистерезисные потери, чем кожи танидного дубления; будучи в то же время бол(термостойкими, они обнаруживают и более высокий показатель сопротивления истиранию.

Как уже подчеркивалось, эффект дубления прежде всего проявляется при испытании кожи в обводненном состоянии.

Было показано, что стойкость к истиранию дермы во влажном состоянии в результате дубления растительными танидами повышается более чем в два, а основными солями хрома - более чем в три раза. Соответственно повышается и термостойкость (температура сваривания) подошвенных кож.

Важным подтверждением теории износостойкости является совпадение данных о термостойкости и износостойкости кожи. Это можно видеть при рассмотрении рис.1 на котором изображены кривые, характеризующие зависимость термо- и износостойкости образцов подошвенной кожи хромтанидного дубления в мокром и сухом состоянии от температуры нагревания.

Кривые падения износостойкости практически совпадают с кривыми термической усадки мокрых и сухих образцов. При нагревании заметное понижение износостойкости мокрых образцов наблюдается при температуре около 70°C, а сухих - при температуре около 180°C.

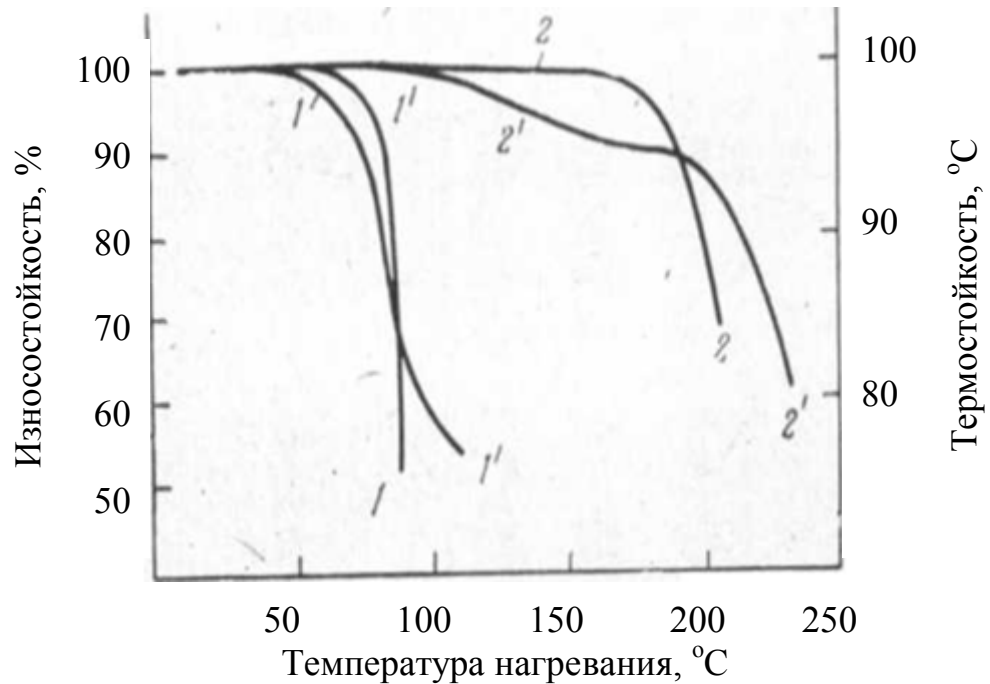


Рис.1. Кривые, характеризующие влияние интенсивности нагрева на износостойкость (1, 2) и термостойкость (1', 2') образцов подошвенной кожи хромтаннидного дубления:
1. 1' - мокрых; 2. 2' - сухих

Таким образом, резкое падение износостойкости в обоих случаях совпадает с началом сваривания кожи. Кривые свидетельствуют о резком различии в термостойкости сухих и мокрых кож и подтверждают зависимость между износо- и термостойкостью подошвенных кож, т. е. межцепные связи в коже, определяющие ее термостойкость, обуславливают и ее износостойкость.

III. ПРИЧИНЫ СВЯЗИ МЕЖДУ ИЗНОСО- И ТЕРМОСТОЙКОСТЬЮ КОЖИ

Теория трения и износа твердых тел долгое время развивалась почти исключительно применительно к металлам и другим материалам с кристаллической структурой. Однако, несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ, процессы трения и износа металлов остаются до сих пор недостаточно изученными. Еще менее изучен процесс износа органических веществ, в частности высокомолекулярных. Только в последние годы появился ряд исследований, посвященных изучению трения и износа синтетических полимеров, например работы С.Б.Ратнера и его сотрудников.

Наибольшее число работ посвящено изучению внешнего трения двух твердых тел, под которым понимается взаимодействие этих тел в местах соприкосновения, проявляющееся в противодействии перемещению одного тела по поверхности другого.

Трение, возникающее при перемещении относительно друг друга структурных элементов одного и того же тела, называется внутренним.

Обычно различают два вида взаимодействия поверхностей трущихся тел: механическое, обусловленное зацеплением, взаимным внедрением неровностей соприкасающихся тел под действием сжимающих и тангенциальных усилий, и молекулярное, обусловленное притяжением тел под действием остаточных сил молекул и атомных групп, образующих поверхность этих тел.

Представления о силах молекулярного взаимодействия положены в основу теории внешнего трения Г.Томпсона, согласно которой, в процессе трения молекулы одного тела в местах касания входят в поле действия молекулярных сил другого тела.

Согласно теории Ф. Боудена, кинетическое трение при движении одного металлического тела по поверхности другого осуществляется на очень малых площадях контакта, на которых сосредоточиваются большие давления, ведущие к резкому местному повышению температуры тел в точках касания. В результате этого часть молекул поверхности одного тела, потерявших состояние устойчивого равновесия и попавших в поле молекулярных сил другого тела, увлекаются последним или оказываются не связанными с обоими телами; они представляют собой продукты износа.

По мнению Ф. Боудена, температура в точках касания трущихся тел может быть настолько велика, что происходит расплавление поверхностей и сваривание их. При движении трущихся поверхностей в местах сваривания и вблизи них происходят пластические деформации и выравнивание поверхности тела. Сваривание и последующий разрыв контактов рассматривается как главная причина износа металлов при трении.

П.В.Крагельским была предложена молекулярно-механическая теория трения. Согласно этой теории, трение, возникающее в отдельных точках контакта соприкасающихся поверхностей, обусловлено как механическим сцеплением, так и молекулярным взаимодействием. Каждый из видов взаимодействия приводит к разрушению материала различного характера. В первом случае происходит царапание поверхностей трущихся тел, а во втором - схватывание их, приводящее к глубинному разрушению материала. Взаимное притяжение молекулярных полей при скольжении тел вызывает разогревание и течение (расплавление) поверхностных слоев. При многократном взаимодействии возможны усталостные разрушения контактирующих участков и следующие за ними отслаивание и выкрашивание материала.

Материал, устойчивый к одному виду разрушения, может быть неустойчивым к другому виду разрушения, в связи с чем необходима

дифференцированная оценка износостойкости материала по отношению к каждому виду разрушения.

Проблемы износа и деформации твердых тел с учетом влияния среды подробно рассматриваются в трудах П.А.Ребиндера, который определяет износ как поверхностное разрушение трущихся тел под влиянием тангенциальных усилий, превосходящих предел текучести или прочности. При этом происходят пластические деформации с последующим вырыванием из поверхностных слоев трущихся тел или скалыванием с них мельчайших частиц. Следовательно, износ рассматривается как явление поверхностного диспергирования под влиянием работы силы трения.

При движении одного тела по поверхности другого точка приложения силы трения перемещается и, следовательно, эта сила совершает работу. Поэтому при рассмотрении явления разрушения твердых трущихся тел следует учитывать энергетический эффект процесса. При разрушении твердого тела под действием трения сначала происходят упругие, а затем пластические, необратимые деформации, которые предшествуют удалению (диспергированию) частиц материала с поверхности трущихся тел. Однако оказалось, что работа диспергирования составляет ничтожную долю всей затраченной работы при трении. Поэтому, если для хрупких материалов энергией, расходуемой на диспергирование, можно пренебречь, то с еще большим правом это можно сделать для более пластичных материалов.

Большая часть энергии, расходуемой на пластические деформации, переходит в теплоту, а меньшая - в поглощенную, скрытую энергию изменения кристаллической решетки. По мере роста степени деформации поглощенная энергия составляет все меньшую и меньшую долю. Благодаря этому энергия, расходуемая на пластические деформации, является главным источником появления тепла, а следовательно, и повышения температуры трущихся поверхностей. В свою очередь, повышение температуры при

трении приводит к понижению предела текучести материала и способствует дальнейшим пластическим деформациям, т. е. усиливает износ материала.

Температура трущихся поверхностей, оказывает влияние на свойства поверхностных слоев тела и определяет как величину сил трения, так и характер разрушения материала при изнашивании. Даже при незначительном номинальном давлении и малой площади участков действительного - контакта между трущимися телами на этих участках сосредотачиваются высокие опорные давления, вызывающие пластические деформации.

Кроме того, необходимо учитывать возможность протекания при разрушении тела тех цепных химических реакций, которые инициируются свободными радикалами, возникающими в результате разрыва химических связей между частицами тел. Поэтому разрушение твердых тел и, в частности, полимерных материалов, к которым относится кожа, при износе следует рассматривать как локализованный на трущейся поверхности процесс термической деструкции тела, значительно ускоренный действием механических напряжений.

IV. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЧНОСТИ НА ИСТИРАНИЕ КОЖИ ДЛЯ НИЗА ОБУВИ

Истирание представляет собой износ, производимый трением о грубый предмет. Царапанье производит более умеренное истирание, например износ, происходящий при случайных ударах и толчках о разные предметы. Истирание состоит из многих различных деформаций, и все усилия установить или разработать подходящий метод для испытания на этот вид износа не увенчались успехом.

Было много попыток для установления корреляции между показателями лабораторных испытаний на истирание и практическим износом при ходьбе, но они в общем не привели к удовлетворительным результатам.

Лабораторные испытания на истирание обычно выполняются приспособлениями, протаскивающими кожу по трущей (абразивной) поверхности. В некоторых из них пытаются подражать движению обуви при ходьбе. Трущая поверхность может состоять из песка или представлять собой поверхность камня. В большинстве приборов используется ткань или бумага, покрытая карборундом или подобным ему материалом.

Затруднения в приготовлении таких трущих поверхностей в основном заключается в подборе зерен однородных по заостренности и размеру. При использовании песка требуется отбор песчинок определенного размера. Поверхность камня должна постоянно обрабатываться и очищаться для поддержания необходимой шероховатости трущей поверхности.

Вероятно, одним из основных затруднений является поддержание абразивной поверхности в чистоте для обеспечения равномерной истирающей способности. Эту проблему можно преодолеть частой сменой абразивного полотна.

Степень истирания возрастает с увеличением нагрузки на испытуемый образец. При малой нагрузке волокна перерезаются, а при большой они выдергиваются. Установлено также, что степень истирания изменяется по участкам кожи. Она меньше в огулке, чем на воротках или полах. Степень истирания поэтому должна зависеть от ориентации волокон, так как в полах и воротках и расположение более близко к параллельному поверхности, чем в огулке.

Недостаток сжимаемости или твердость также оказывает влияние на истирание кожи. В уплотненной коже меньше возможности для вырывания волокон, и в такой коже истирание происходит главным образом путем их перерезания. Уплотненная кожа более устойчива к истиранию, чем рыхлая, вследствие более тесного расположения волокон.

Хоббс и Кронштадт установили отсутствие корреляции между износоустойчивостью и сопротивлением истиранию, определяемому в лабораториях. В этих исследованиях различие в износоустойчивости разных кож было только около 10%. Однако в более поздних работах Олера и других было установлено, что при заметном различии в носкости это расхождение также обнаруживалось при испытании на лабораторных приборах.

Изучение истирания проводилось в пяти разных лабораториях на приборах различных систем, определяющих сопротивление истиранию. В этих опытах образцы для испытания подбирались по возможности так, чтобы исключить влияние неоднородности кожи.

Приборы работали в обычных для них условиях. Нагрузка на образцы изменялась от 0,5 до 2,8 кГ/см². На одном из приборов применялся карборундовый круг, а на других использовалось абразивное полотно различных типов.

Метод применения трения изменяется. Несмотря на различие приборов и методов испытания, полученные результаты с испытуемыми кожами группировались для всех анализов в зависимости от сопротивления

абразивному истиранию. При этом был сделан вывод, что приборы, основанные на простом непрерывном истирании, дают результаты, сходные с полученными на приборах, в которых применяется истирание, чередующееся с другими видами деформации, например скалыванием (срезанием) или сдвигом.

Распределение кож по сопротивлению истиранию зависит больше от абразивных материалов, чем от механического действия приборов. Импрегнирование воском или жирами обычно не увеличивает сопротивление кожи истиранию в сухих условиях. Давление, сжимающее поверхности кожи и истирающего материала, может колебаться в широких пределах, не вызывая изменения относительного сопротивления истиранию серий кож.

Условия, с которыми подошва сталкивается при носке обуви, вряд ли возможно воспроизвести в лаборатории. Даже если износ подошвы принять главным образом за истирание, условия, в которых оно происходит, и возможность сопутствующей деформации не могут быть воспроизведены.

Вероятно, основной причиной разрушения являются перемежающиеся увлажнение и высыхание, это подтверждается резким повышением износостойчивости, происходящим при значительном снижении намокаемости.

При каждодневной носке наружная поверхность подошв увлажняется. В результате происходит вымывание растворимых и оголение волокон. Последующее подсыхание придает таким волокнам хрупкость, что ускоряет их разрушение.

Проводилось также лабораторное истирание во влажных условиях. При этих опытах установлено, что снижение намокаемости кожи различными способами улучшает показатели, полученные в таких условиях. Эти данные, однако, получены на кожах с большим содержанием водовываемых так что, по-видимому, контрольные образцы истирались значительно быстрее, чем это могло быть в сухих условиях.

Установлено, что повышенная влажность воздуха и окружающей среды улучшают сопротивление истиранию, так как при этом волокна становятся менее хрупкими.

Степень истирания кожи значительно больше в наружных слоях кожи (лицевом и бахтармяном), чем в кориуме. Поэтому спилки никогда не следует сравнивать с нераспиленной кожей. Далее было установлено, что наполнение кожи глюкозой и солями не влияет на износоустойчивость и сопротивление истиранию.

Хорошая корреляция между сопротивлением истиранию и износоустойчивостью подошв, взятых из получепраков, была установлена Миттоном, Милларом и Морганом, когда опыты проводились на достаточном количестве образцов, что уменьшало влияние ошибок при отборе проб.

При сопоставлении носкости и истирания во влажной обстановке был получен коэффициент корреляции 0,83. В этой работе получепраки из полужош вырезали большего размера, чем обычно, для включения в опыты участков кожи с большей неоднородностью в носкости, чем это могло быть получено на получепраках, вырезанных нормально.

Упомянутые исследователи также установили, что износоустойчивость на единицу толщины была довольно постоянна по всей площади нормального получепрака. Приблизительно 93% площади имело сопротивление истиранию в пределах 20% среднего показателя для получепрака.

Повреждения (сдиры или «задиранья») причиняются острыми предметами, царапающими лицевую поверхность, вследствие чего мелкие участки ее разрываются и сдираются совсем или отделяются одним краем от дермы, тогда как другой край остается прикрепленным к ней. Это происходит потому, что на многих видах кож, особенно на овчинах, лицевой

слоем слабо соединен с кориумом и легко отрывается. На шкурах акул лицевой слой очень плотный и вязкий и сдирается с большим трудом.

Метод исследования, основанный на сдирании кожи, был разработан Мезером и др. и Манном. Было установлено, что усилия, затрачиваемые на образование сдиров, зависят от вида кож и рода отделки. Величина этих усилий зависит также от направления. Эта зависимость связана с направлением оси волосяных сумок. Манн установил, что усилие, затрачиваемое на сдирание лицевого слоя, больше, если оно направлено против роста шерсти и уменьшается в направлении ее роста.

V. ОСОБЕННОСТИ ТРЕНИЯ И ИЗНОСА ПОДОШВЕННОЙ КОЖИ

Указанные выше представления о природе износа твердых тел способствовали признанию решающей роли термофлуктуационных процессов в разрушении подошвы при носке обуви. Такой подход к объяснению износа подошвенной кожи был predetermined выводом о наличии прямой связи между износо- и термостойкостью кожи.

Изнашивание подошвы при носке обуви состоит главным образом в разрушении ее поверхностных слоев за счет трения качения и трения скольжения. Однако при качении, как известно, происходит относительное скольжение трущихся поверхностей. Следовательно, трение качения в конечном счете сводится к трению скольжения. Разрушение поверхностных слоев подошвы, таким образом, происходит за счет взаимодействия их с опорной поверхностью при относительном скольжении.

Деформации сдвига, возникающие в поверхностных слоях подошвы при перемещении ее по опорной поверхности, в результате высоких напряжений и развивающихся термофлуктуационных процессов сопровождаются отрывом частиц кожи и приводят к ее износу.

Механизм изнашивания подошвы следует рассматривать как процесс 'вырывания' частиц кожи из поверхностных слоев подошвы за счет молекулярного взаимодействия трущихся поверхностей и как процесс царапания поверхности подошвы неровностями грунта.

Износ в результате деформаций сдвига при относительном скольжении по опорной поверхности, очевидно, является основным видом разрушения подошвы из натуральной кожи. Местное сжатие под многократным действием нормальных давлений приводит к усталостному разрушению подошвы, что особенно характерно для резиновой подошвы. Разрушению

подошвы способствуют также процессы старения кожи, связанные с окислением белков дермы и танидов.

Существенное значение в ускорении износа подошвы может иметь химическое воздействие на нее солей железа, аммиака, мочевины и других веществ, контактирующих с кожей при носке обуви. Однако все эти факторы могут играть только сопутствующую роль, а основным видом разрушения подошвы при носке обуви является ее износ в результате относительного скольжения по опорной поверхности.

Трение в местах касания подошвы опорной поверхности приводит, по-видимому, к образованию в поверхностных слоях кожи сначала упруговязких деформации релаксационного характера, связанных с перегруппировками звеньев молекулярных цепей и более крупных структурных элементов, а затем истинных упругих и пластических деформаций материала.

Пластически деформированные участки поверхности подошвы отделяются после этого в виде продуктов износа. Такое представление о механизме износа подошвы дает возможность указать на неизбежность развития на ее поверхности термофлуктуационных процессов в результате перехода значительной части работы сил трения в теплоту.

Эти теоретические представления подтверждаются экспериментальными данными. С помощью термопары была измерена температура вблизи поверхности трения кожаной подошвы при ходьбе (0,5 мм от поверхности трения).

Результаты измерений показали, что при ходьбе происходит периодическое повышение и понижение температуры вблизи поверхности трения подметки. Максимальный подъем температуры, происходящий почти мгновенно, наблюдается в момент касания опоры, что, очевидно, совпадает с моментами наибольших опорных давлений. Результаты наблюдений за температурой вблизи поверхности трения подошвы обуви о деревянный пол показаны в табл. 1.

Таблица 1.

**Температура вблизи поверхности трения кожаной подошвы обуви
при температуре окружающей среды 20°C**

Вид движения	Температура вблизи поверхности трения °С	Максимальное повышение температуры вблизи поверхности трения, °С
Ходьба при нормальной походке	25—28	5—8
Ходьба при сильно шаркающей походке	55—75	35—55
Движение, аналогичное движению при натирании пола	До 130	До 110
Движение, аналогичное бегу, без трения пучковой части подметки об опорную поверхность (изгибание подошвы с опорой на носок с частотой 3-4 изгиба в секунду)	40—45	20—25

Как показывают данные табл. 1, при ходьбе, особенно при шаркающей походке, на поверхности трения развивается значительная температура, достигающая 75°C. Еще более значительный интерес представляет опыт, показывающий, что даже в отсутствие внешнего трения между подошвой и опорной поверхностью происходит весьма интенсивное разогревание подошвы.

Деформации, которым подвергается кожаная подошва при носке обуви, вызывают скольжение участков цепей и надмолекулярных структурных элементов относительно друг друга, а также относительно содержащихся в коже частиц других веществ, т. е. приводят к внутреннему трению ее структурных элементов. Расход энергии на это трение и повышение температуры тем больше, чем сильнее межмолекулярное взаимодействие в структуре кожи.

Как указывалось выше, та часть работы, которая используется для преодоления внутреннего трения в материале, всегда переходит в тепло. Взаимодействие образующихся при механическом разрушении подошвы макрорадикалов коллагена кожи должно также сопровождаться тепловыми эффектами.

Таким образом, процесс износа подошвы обуви неизбежно сопровождается повышением температуры, особенно на ее трущейся поверхности. Естественно, что с повышением температуры величина разрушающего напряжения уменьшается, так как при этом ослабляется связь между его частицами и снижается в целом устойчивость структуры материала к внешним воздействиям.

Однако разрушающему действию приложенных к телу напряжений и развивающегося в нем теплового движения частиц противостоят силы, действующие между частицами. В коллагене кожи такие силы возникают при образовании межмолекулярных и химических поперечных связей. Чем прочнее эти связи, тем выше при прочих равных условиях устойчивость подошвы к износу

Известно, что при деформации упругого тела вся затраченная работа идет на его деформирование, и тепло не выделяется. Только при разгрузке работа упругой деформации идет на нагревание тела и окружающей среды.

При деформации упруговязких тел, т. е. более пластичных, чем упругие, материалов, наблюдаются гистерезисные потери, так как вследствие высокого внутреннего трения часть затраченной работы уже в первой фазе деформирования (при нагрузке) переходит в теплоту. Поэтому при характеристике износостойкости кожи важное значение имеет учет ее упруговязких свойств, на формирование которых существенное влияние оказывает вид дубления.

Как было показано выше, деформации кож хромового дубления в значительной степени обратимы, тогда как для кож таннидного дубления характерна значительная доля остаточных деформаций. Вследствие этого под действием деформирующих нагрузок кожи таннидного дубления нагреваются сильнее кож хромового дубления, которые, наоборот, более упруги и термостойки, а поэтому и более износостойки.

Таким образом, чем выше устойчивость кожи к действию повышенных температур, тем выше показатель ее износостойкости. Поскольку основным показателем устойчивости кожи к действию тепла являются температура сваривания и температура текучести, то между этими показателями и показателем износостойкости должна существовать определенная закономерная связь, что и наблюдается в действительности

VI. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ КОЖИ

Увлажнение. При изучении факторов, влияющих на износостойкость подошвенной кожи, особое место отводится влиянию влаги. В процессе эксплуатации обуви подошва подвержена систематическому действию влаги. Поэтому изучение влияния влаги на износостойкость подошвенной кожи приобретает не только теоретическую, но и практическую ценность. Наряду с этим, выявление отношения влажной кожи к действию тепла, механических напряжений и другим факторам позволяет более отчетливо выявить роль дубления и других обработок в изменении основных физико-механических свойств материала.

Известно, что в результате увлажнения стойкость подошвенной кожи к истиранию понижается, что установлено как при носке обуви, так и при испытаниях на приборах. Большой интерес при этом представляют данные, полученные при истирании образцов кож на приборе Позняка (табл.2).

Таблица 2.

Влияние влаги на износостойкость подошвенной кожи

Вид дубления	Износостойкость кожи, ч/мм	
	сухой	мокрой
Хромовое	236	49,0
Хромтаннидное	132	32,6
Танидное	196	22,5

Данные табл. 2 показывают, что при увлажнении износостойкость кож резко понижается независимо от вида дубления.

Особый интерес представляет сравнение износостойкости (при истирании) недубленой дермы (табл.3). Испытания велись на приборе МИНХ.

Таблица 3.

**Износостойкость и температура сваривания мокрого и
сухого голья**

Голье	Стойкость к истиранию (на всю толщину образцов)		Температура сваривания, °С
	число циклов прибора МИНХ	%	
Мокрое (влажность 64,3%)	1 350	100	65,5
Сухое (влажность 13,6%)	36 860	2730	130

Из данных табл.3 следует, что износостойкость сухого голья в 27 раз выше износостойкости мокрого. Это соотношение в известной степени согласуется с величинами температуры сваривания голья того и другого вида.

Снижение в результате увлажнения износостойкости голья и дубленой дермы является прямым доказательством того, что на величину этого показателя оказывают влияние как прочные поперечные связи, образованные при дублении, так и неустойчивые к действию воды (водородные и электровалентные) связи, характерные для коллагена.

Коэффициент понижения износостойкости (по истиранию) при увлажнении для кож хромового и хромтанидного дубления равен 4-5, для кож чисто танидного дубления (растительными дубителями) – 8-9, т. е. кожи хромового дубления в воздушносухом состоянии в 4-5, а кожи танидного дубления - в 8-9 раз более стойки к истиранию, чем в мокром состоянии. Этот факт свидетельствует о том, что межструктурные (межмолекулярные) связи в коже чисто танидного дубления менее стойки к действию воды, чем связи, образованные дубящими солями хрома.

Еще менее стойки межструктурные связи в недубленном коллагене (голье), для которого коэффициент понижения износостойкости составляет около 27. Как показано в табл. 3, в результате увлажнения стойкость голья к истиранию понижается в 27 раз. Однако изменение износостойкости при

увлажнении ограничивается также содержанием в коже влаги (не более 25-30%), т. е. гидратационной влаги. Исходя из этого, может быть сделан весьма важный вывод, что в условиях эксплуатации обуви кожаная подошва изнашивается в основном во влажном (гидратированном) состоянии. Действительно в воздушносухом состоянии подошвенная кожа уже содержит обычно от 12 до 18% влаги, т. е. от 50 до 75% того количества, которое необходимо для полного завершения изменений(в результате увлажнения) ее физико-химических свойств.

Результаты исследования показали, что наиболее существенное влияние на износостойкость кожи оказывает изменение влажности, в пределах содержания влаги гидратации коллагена (табл. 4). Образцы для опытов 1 и 2 вырезали из разных участков кожи.

Таблица 4.

**Влияние влаги на износостойкость подошвенной кожи
хромтаннидного дубления**

Опыт 1		Опыт 2	
Содержание влаги,	Стойкость к истиранию (число циклов для истирания кожи по толщине на 1 мм)	Содержание влаги,	Стойкость к истиранию (число циклов для истирания кожи по толщине на 1 мм)
7,7	204	7,6	264
11,5	247	9,7	363
13,1	169	18,3	214
18,0	131	21,5	177

Как видно из данных табл.4, максимальной износостойкостью обладают кожи, содержащие около 10% влаги. Повышение влажности кожи выше указанного предела ведет к постепенному снижению показателя стойкости кожи к истиранию. Увеличение содержания влаги от 9,7 до 21,5% вызвало падение износостойкости кожи более чем в два раза. Между тем кожа, влажность которой 21,5%, считается еще сухой. Не только при намокании в воде, но и при увеличении содержания гидратационной влаги в результате повышения относительной влажности воздуха, резко изменяется

устойчивость кожи к истиранию. Однако, как показывают данные табл. 4, при влажности менее 10% износостойкость кожи снова уменьшается.

Вопрос о причинах, столь заметно изменяющих стойкость кожи к истиранию при различном содержании гидратационной влаги, требует особого рассмотрения.

Возможность падения износостойкости кожи в результате резкого понижения содержания влаги была объяснена в работе, в которой одним из авторов введены понятия о волокнистом (анизотропном) и хрупком (изотропном) разрушении кожи при изнашивании (истирании) подошвы обуви. Волокнистым (анизотропным, или ориентированным) разрушением названо истирание кожи с повышенным содержанием влаги, когда межмолекулярные (межцепные) связи в структуре коллагена ослаблены действием влаги. В этом случае отрыв структурных элементов кожи при истирании происходит по ослабленным межмолекулярным связям, т. е. ориентировано, вдоль оси волокна.

Хрупким (изотропным) разрушением называется изнашивание кожи при пониженном содержании влаги, когда вследствие сильного межмолекулярного (межцепного) взаимодействия вырывание структурных элементов из подсушенной кожи происходит за счет разрыва как межмолекулярных связей, так и связей цепей главных валентностей. В этом случае изнашивание кожи происходит по типу разрушения хрупкого тела. При высушивании вероятность разрушения структурных элементов кожи поперек волокон резко повышается, так как суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия начинает превышать энергию связи главных валентностей в белковых цепях.

Изложенные выше данные свидетельствуют о том, что в конечном счете влияние влаги на стойкость кожи к истиранию находит полное объяснение в соответствии с теорией износостойкости. Эти данные еще раз подтверждают зависимость между износостойкостью кожи и температурой

ее сваривания, т. е. термостойкостью.

Дубление. Выше было отмечено, что отношение кожи к истиранию прежде всего определяется ее упруговязкими свойствами. Повышение упругости кожи ведет к увеличению ее стойкости к истиранию, тогда как излишняя пластичность, так же как чрезмерная жесткость кожи, являются причинами ее преждевременного износа.

Известно, что во влажном состоянии наиболее высокими упругими свойствами обладает кожа хромового дубления. Она же, естественно, имеет наиболее высокий показатель износостойкости, о чем свидетельствуют данные, приведенные в табл. 5.

Таблица 5.

Влияние дубления различными дубителями на стойкость к истиранию и температуру сваривания подошвенной кожи

Кожа	Стойкость к истиранию в мокром состоянии		Температура сваривания, °С
	Число циклов на 1 мм кожи по толщине	%	
Недубленая (исходное голье)	270	100	65,5
Выдубленная:			
дубовым экстрактом	588	218	78,3
ивовым экстрактом	656	243	81,5
формальдегидом	701	260	88,5
солями хрома	869	322	95,5

Наибольшую устойчивость к истиранию сообщает дерме дубление основными солями хрома, затем формальдегидное дубление и, наконец, дубление растительными танидами, причем лучшие результаты дает дубление ивовым экстрактом. Данные табл. 5 отчетливо свидетельствуют о том, что повышение износостойкости кожи в результате дубления находится в прямой связи с повышением ее температуры сваривания.

Таким образом, экспериментально подтверждается вывод о том, что поперечные связи, образующиеся при дублении, играют главную роль в

повышении как термостойкости (температуры сваривания), упругих свойств, так и износостойкости кожи.

Величина показателей физико-механических свойств, как и показателя устойчивости кожи к разрушению, обусловлена одной и той же пространственной сеткой, образованной в структуре коллагена в результате дубления. Поэтому не случайно, что между многими исследуемыми свойствами кожи имеется определенная закономерная связь.

А. Н. Михайловым и Л. Д. Гавриловой было подтверждено при высоком (0,85) значении коэффициента корреляции наличие прямой связи между износостойкостью кожи и ее упругостью, которая в свою очередь непосредственно связана со способом дубления. Наибольший эффект повышения упругости кожи достигается при дублении солями хрома. В результате до дублирования хромированного голья формальдегидом, танидами и другими дубящими веществами доля упругости деформации кожи при сжатии снижается, что может быть объяснено, наряду с другими факторами, повышением трения между элементами структуры кожи вследствие ее наполнения дубящими веществами.

Существование прямой зависимости износостойкости подошвенных кож от интенсивности сшивания структуры коллагена при дублении отчетливо подтверждается результатами многих экспериментов.

Данные табл.6 свидетельствуют о зависимости износостойкости, подошвенных кож от интенсивности хромтанидного дубления (поперечного скрепления полипептидных цепей коллагена).

Данные табл.6 свидетельствуют о прямой зависимости износостойкости подошвенных кож от расхода солей хрома при хромировании и основности их растворов при дублении. При увеличении как расхода хромовых солей, так и основности в результате повышения связывания солей хрома коллагеном износостойкость подошвы возрастает.

Таблица 6.

Зависимость износостойкости подошвенных кож хромтанидного дубления от интенсивности хромтанидного дубления

Показатель	Расход солей хрома в пересчете на Cr_2O_3 , % % от массы голья(основность 45%)			Основность растворов солей хрома, % (при расходе 0,5% Cr_2O_3)		
	0,25	0,50	1,50	30	45	50
Содержание, %:						
вымываемых веществ	11,4	13,1	12,1	14,8	—	13,2
гольевого вещества	41,3	37,8	36,4	37,5	—	36,7
Cr_2O_3	0,4	0,46	0,79	0,34	—	0,57
Коэффициент продуба, %	61,6	68,5	72,8	69,6	—	84,5
Средняя продолжительность изнашивания, дни/мм	25,0	30,6	34,4	23,3	30,6	31,5
Износостойкость подошвы, дни	90	110	124	84	110	119

Ниже приведены данные, показывающие зависимость износостойкости подошвенных кож хромтанидного дубления от интенсивности хромового дубления.

Нехромированная (контрольная танидного дубления) 100

Хромированная при расходе солей хрома в пересчете на Cr_2O_3 , %:

0,5	124,4
1,5	130,7
2,5	157,1

Приведенные данные во всех случаях отчетливо свидетельствуют о том, что с увеличением расхода солей хрома при дублении, т. е. с повышением степени сшивания цепей коллагена, износостойкость подошвенной кожи возрастает.

Отдавая предпочтение хромовым и другим минеральным дубящим веществам, сильно повышающим температуру сваривания коллагена, а следовательно, и износостойкость кож, следует, однако, учитывать и многие положительные стороны танидного дубления.

Так, преимуществом растительных и синтетических танидных дубителей является то, что они несколько выравнивают свойства по топографическим участкам, а именно особенно снижают неравномерность износостойкости подошвенных кож в зависимости от ее топографического участка.

Степень выравнивания свойств дермы после дубления непосредственно может быть охарактеризована отношением коэффициента вариации износостойкости дубленого голя по площади к соответствующему коэффициенту кожи. Это отношение названо коэффициентом понижения топографической неравномерности износостойкости кожи - v .

Ниже приводится коэффициент понижения топографической неравномерности износостойкости подошвенных кож для ряда дубителей:

Дубитель	v
Формальдегид	1,13
Соли хрома	1,51
Таниды дубового экстракта.....	2,07
Таниды ивового экстракта	2,52

Следовательно, формальдегидное дубление почти не изменяет, а танидное дубление в 2-2,5 раза уменьшает неравномерность износостойкости кожи по топографическим участкам. Повышение износостойкости подошвенной кожи при дублении, особенно растительными танидами, обусловлено, таким образом, не только усилением межмолекулярного скрепления тонкой структуры коллагена, но и изменением макроструктуры

кожи, что и позволяет объяснить их большую способность выравнивать природную неравномерность участков кожи по износостойкости.

Известно, что макроструктура дермы в процессе дубления претерпевает ряд существенных изменений, характер и интенсивность которых зависят от природы дубящих веществ. В частности, проникание в дерму и связывание растительных танидов с коллагеном сопровождаются значительным увеличением углов наклона пучков волокон к поверхности кожи. Поэтому дубление растительными танидами позволяет получить более толстые подошвенные кожи, чем дубление формальдегидом и солями хрома. Однако рост показателя износостойкости кожи в результате танидного дубления обусловлен увеличением не только толщины всей кожи, но и удельной износостойкости (единицы толщины). Это связано, в частности, с повышением износостойкости кожи вследствие увеличения углов наклона пучков коллагеновых волокон. При вертикальном сплетении волокон изнашивание кожи определяется более трудным разрушением-цепей главных валентностей, чем межмолекулярных связей.

Изменение углов наклона пучков волокон наиболее характерно для рыхлых периферийных участков кожи. Следовательно, дополнительное увеличение износостойкости кожи при дублении за счет повышения углов наклона коллагеновых волокон в большей степени происходит в рыхлых участках и в меньшей степени в плотных участках. Поэтому в результате танидного дубления должны сближаться величины показателя износостойкости рыхлых и плотных участков кожи, т. е. уменьшаться изменчивость этого показателя по площади кожи.

Рассмотренные выше данные о влиянии дубления на износостойкость подошвенной кожи подтверждают основную теорию износостойкости и указывают на значительные возможности повышения долговечности этого ценного материала.

Наполнение и жирование (и импрегнирование). Необходимо коротко остановиться на характеристике влияния на кожу несвязанных дубителей, наличие которых в ней является неизбежным следствием танидного дубления. Несвязанные дубители вместе с некоторыми другими веществами нетанидного происхождения, не принимающими активного участия в формировании основных свойств кожи, являются ее наполнителями. Их принято называть водовымываемыми веществами. В процессе эксплуатации кожи они частично удаляются вследствие отсутствия прочной связи с коллагеном. Хотя содержание их в некоторой степени может оказать влияние на объемный выход кожи, тем не менее значительное их содержание в коже следует расценивать как отрицательное явление.

Однако, как отмечалось выше, введение в кожу водовымываемых веществ является не результатом специальных операций, а последствием самого процесса танидного дубления. Очевидно, устранение возможности содержания в коже большого количества водовымываемых связано с получением более чистых дубителей без сопутствующих веществ нетанидного происхождения.

Показано, что чем больше веществ введено в кожу, тем большей жесткостью и меньшей эластичностью она обладает. При этом происходит значительное снижение температуры сваривания кожи. Следовательно, водовымываемые вещества оказывают значительное влияние на силы взаимодействия между цепями коллагена, чем объясняется заметное понижение износостойкости кожи хромтанидного дубления в результате додубливания танидами, а также увеличения продолжительности дубления танидами.

Ниже приведены цифры, свидетельствующие об изменении износостойкости подошвенной кожи в зависимости от интенсивности додубливания танидами.

Дубление	Износостойкость, % от износостойкости контрольной кожи танидного дубления
Танидное	100
Хромовое:	
чистое	177
со слабым додубливанием танидами	175
со средним додубливанием танидами	148
с сильным додубливанием танидами	122

Следовательно, слабое додубливание почти не отражается на показателях износостойкости кожи, тогда как умеренное и сильное додубливание вызывает довольно резкое понижение износостойкости. Вполне естественно, что значительные количества водовымываемых танидов и нетанидов накапливаются в коже в основном при сильном додубливании. При этом связанные соли хрома частично вытесняются танидами. Ослабляя силы межмолекулярного скрепления и сообщая коже излишнюю жесткость, водовымываемые вещества тем самым понижают износостойкость подошвы. Следовательно, способность водовымываемых веществ несколько повышать выход кожи по толщине и увеличивать ее плотность не может компенсировать отрицательного влияния этих веществ на ее износостойкость. Фиксация их, т. е. перевод в нерастворимое состояние, естественно, ничего не изменяет.

В литературе отсутствуют какие-либо четкие экспериментальные данные о влиянии обычно применяемых наполнителей (глюкозы, патоки, сернокислого магния) на износостойкость подошвенной кожи. Как известно, эти вещества вводятся в кожу специально для повышения ее пластичности и плотности. Есть основание считать, что указанные наполнители отрицательно влияют на износостойкость кожи. Их действие должно быть аналогично действию других водовымываемых веществ, содержащихся в

коже, так как они экранируют центры взаимодействия участков соседних цепей друг с другом и тем самым вызывают ослабление суммарных сил межмолекулярного взаимодействия.

Экспериментальное подтверждение этого вывода было получено А.Т.Голубятниковой которая показала, что кожи, содержащие водовываемые вещества (таниды и нетаниды), сильнее разогреваются в процессе многократного изгиба, чем те же кожи после промывки водой, т. е. после удаления водовываемых веществ. А чем выше гистерезисные потери, обнаруживаемые по величине саморазогрева при деформации, тем ниже износостойкость материала.

Отрицательное влияние некоторых применяемых наполнителей на износостойкость подошвенной кожи, кроме того, усиливается тем, что они (в особенности глюкоза), являясь очень гигроскопичными, повышают влажность кожи, а это приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия в ее структуре. Защитное действие жирующих (и импрегнирующих) веществ на кожу состоит в том, что они предотвращают ослабление влагой межмолекулярного (межцепного) скрепления структуры коллагена. Однако многие жирующие и импрегнирующие вещества и сами могут вызвать некоторое ослабление межмолекулярного взаимодействия в структуре кожи, хотя в значительно меньшей степени, чем влага. Поэтому защитное действие жиров и импрегнирующих веществ более эффективно для кожаной подошвы при носке обуви в мокрых условиях. Эти выводы, непосредственно вытекающие из теории износостойкости, находят полное подтверждение в экспериментальных работах .

Данные, характеризующие изменение износостойкости при истирании подошвенной кожи в результате обработки парафином и веретенным маслом, приведены в табл. 7.

Таблица 7.

**Влияние парафина и веретенного масла на износостойкость
подошвенной кожи**

Материал, введенный в кожу	Количество материала, %	Износостойкость при истирании опытных образцов, % от контрольных (не обработанных)	
		мокрых	сухих
Парафин	23—27	127,5 1	115,1
Веретенное масло	24,5—25,9	110,8	93,1

Данные табл.7 указывают на то, что действительно обработка кожи парафином и веретенным маслом оказалась наиболее эффективной при истирании кожи в мокрых условиях, причем защитное действие твердых углеводородов (парафина) сильнее действия жидких углеводородов (веретенного масла).

В последнем случае при истирании пропитанных образцов в сухом состоянии наблюдается даже заметное понижение износостойкости по сравнению с контрольными образцами. Очевидно такое отрицательное влияние веретенного масла на износостойкость сухой кожи связано с некоторыми ослаблением сил межмолекулярного взаимодействия и увеличением пластичности кожи, в результате чего понижается ее износостойкость.

Большой теоретический интерес и важное практическое значение имеют результаты исследования зависимости износостойкости импрегнированных кож от температуры плавления импрегната. Наличие прямой зависимости между износостойкостью импрегнированной кожи и температурой плавления (размягчения) импрегната подтверждают данные табл. 8.

Из табл.8 видно, что использованные нефтепродукты повышают износостойкость подошвенных кож при истирании, причем интенсивность повышения тем больше, чем выше температура размягчения импрегната. Эта

зависимость особенно четко обнаруживается при истирании образцов из неплотных участков кожи (полы и воротки).

Таблица 8.

Износостойкость подошвенной кожи, обработанной нефтепродуктами с различной температурой размягчения (истирание в мокром состоянии на приборе МИНХ)

Импрегнат (нефтепродукт)	Температура размягчения, °С	Количество, %, нефтепродукта, введенного		Повышение износостойкости опытных образцов по сравнению с контрольными, %	
		в неплотные участки кожи	в плотные участки кожи	Неплотные участки кожи	Плотные участки кожи
Дизельное масло	Не более 10	12,5	9,1	12,5	3,2
Битум II	43—45	12,7	12,4	34,8	25,0
Битум III	48—50	12,7	12,0	36,6	24,4
Битум IV	70-71	12,7	12,3	45,5	—
Битум V	91—100	12,8	12,6	69,1	30,0

Существование прямой связи между износостойкостью подошвенной кожи и температурой размягчения жирящих веществ вполне объяснимо, если исходить при рассмотрении механизма изнашивания кожи из термофлуктуационных представлений. Как было показано, при сильном трении кожаной подошвы о поверхность грунта развивается повышенная температура.

Очевидно жирящие и импрегнирующие вещества не только защищают кожу от действия влаги, но и производят некоторое скрепление ее структурных элементов, интенсивность которого связана с величиной когезии этих веществ, а следовательно, с их температурой размягчения, плавления.

В процессе изнашивания кожи и повышения температуры поверхности трения импрегат может расплавляться. При этом скрепляемая им структура кожи ослабляется, вследствие чего увеличивается ее износ.

Более значительное повышение износостойкости импрегнированных образцов из неплотных участков подошвенной кожи связано, по-видимому, с возможным увеличением углов наклона, а также с тем, что неплотные участки более подвержены действию влаги. Импрегнирование (пропитка жирами, нефтепродуктами и т. п.) защищает эти участки от действия влаги, способствуя тем самым увеличению их стойкости к износу.

Существенное влияние на показатель износостойкости кожи оказывает наполнение ее синтетическими полимерами.

VII. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОДОШВЕННЫХ КОЖ

Научно обоснованные пути повышения износостойкости подошвенных кож вытекают в основном из теории износостойкости и включают в себя главным образом мероприятия, которые обеспечивают:

- а) усиление межмолекулярного скрепления структуры коллагена;
- б) предотвращение ослабления этого скрепления под влиянием влаги, тепла и других факторов;
- в) рассредоточение опорных давлений на подошву путем усовершенствования конструкции низа обуви;
- г) выпуск кож с увеличенными углами наклона пучков волокон к поверхности дермы и повышенной толщины.

Мероприятия по усилению межмолекулярного скрепления структуры коллагена подошвенных кож в настоящее время частично реализуются. Следует только уточнить дозировку солей хрома и других минеральных дубителей при комбинированном дублении.

В дубильных смесях для подошвенных кож хромтанидного дубления необходимо все больше применять такие растительные и синтетические таниды, которые значительно повышают температуру сваривания, а следовательно, и износостойкость кожи.

Повышение износостойкости подошвенных кож путем специального жирования и импрегнирования не получило широкого применения вследствие растущего выпуска и использования подошвенных резин. Предпочтительнее проводить эту работу на обувных фабриках и импрегнировать только те подошвенные детали, которые предназначены для обуви, эксплуатируемой преимущественно во влажных условиях. Как было показано выше, сильное жирование и импрегнирование подошвы, изнашиваемой в сухих условиях, менее эффективно. Необходимо учесть, что

выбор методов крепления сильно жированных и импрегнированных подошв ограничен.

Существенное повышение износостойкости подошвы может быть достигнуто путем распределения опорных нагрузок на большую действительную площадь касания опорной поверхности. Это связано как с конструктивными изменениями обуви, так и с получением подошвенных кож с высокими упругоэластическими свойствами и определенной жесткостью. Следует всемерно способствовать повышению упругоэластических свойств подошвы, так как оно приводит к снижению опорных давлений на нее, а также теплообразования в местах касания опорной поверхности. Благодаря этому повышается ее устойчивость к разрушению при эксплуатации кожаной обуви.

Важными для повышения износостойкости подошвенных кож являются факторы микроструктуры (плотность переплетения, наклон пучков волокон кожи). Необходимо всемерно стремиться к увеличению толщины кожи, к повышению углов наклона пучков волокон, что ведет к существенному повышению износостойкости подошвенных кож.

Комбинированное хромтанидное дубление в этом отношении, по-видимому, является наиболее рациональным, так как позволяет получать кожи с весьма высокой интенсивностью межмолекулярного скрепления (с высокой термостойкостью), повышенной толщиной и объемным выходом. Однако следует исключить возможность присутствия в коже большого количества несвязанных (водовымываемых) веществ. Превращение в нерастворимое состояние не может изменить их отрицательного воздействия.

Температура сваривания почти не меняется при переходе от одного топографического участка кожи к другому, тогда как показатель износостойкости сильно колеблется в зависимости от топографического расположения этих участков. Поэтому при сравнении разных видов кож и характеристике их износостойкости по изменению температуры сваривания

всегда следует вносить поправку на топографическую изменчивость показателя износостойкости, исключать влияние топографии, микроструктуры.

Учитывая сильное влияние влаги как на износостойкость, так и на температуру сваривания кожи, необходимо и тот и другой показатель определять при одинаковой влажности испытываемых образцов. Только при этом условии указанные показатели можно сравнивать между собой.

Технологические режимы производства должны обеспечивать достижение высоких упругоэластических свойств и повышенной температуры сваривания подошвенных кож, что ведет к снижению опорных давлений и температуры на поверхности трения, а следовательно, и к уменьшению износа подошв. Связь между разогревом и разрушением полимеров изучалась С.Б.Ратнером.

Целесообразно проведение специальных исследовательских работ по установлению оптимальных значений жесткости подошвенных кож, так как при их чрезмерной жесткости резко возрастают опорные давления в отдельных местах касания опорной поверхности и ускоряется изнашивание подошвы.

ВЫВОДЫ

Изнашивание подошвы состоит главным образом в механическом разрушении (истирании) ее поверхностных слоев, соприкасающихся с опорной поверхностью при носке обуви. Последовательное разрушение поверхностных слоев подошвы происходит вследствие относительного перемещения ее по опорной поверхности (грунту) при трении качения и частично трении скольжения. При качении подошвы происходит относительное скольжение ее по опорной поверхности, т. е. трение качения подошвы сводится в конечном итоге к трению скольжения (при малых путях скольжения).

1. Механизм изнашивания подошвы рассматривается как процесс вырывания частиц кожи из ее поверхностных слоев за счет молекулярного взаимодействия трущихся поверхностей и как процесс царапания поверхности подошвы о неровности грунта. Трение в местах действительного касания подошвы и опорной поверхности, возникающее вследствие как механического сцепления, так и молекулярного взаимодействия, по-видимому, приводит к образованию в поверхностных слоях кожи сначала упруговязких деформаций релаксационного характера, связанных с перегруппировками звеньев молекулярных цепей, а затем истинных упругих и пластических деформаций кожи. Пластически деформированные участки трущейся поверхности подошвы отделяются после этого в виде продуктов износа.

2. Поскольку большая часть работы сил трения, расходуемой на пластические деформации, переходит в тепло, на трущейся поверхности подошвы и вблизи нее развивается повышенная температура, которая в местах действительного контакта при сильном трении может достигать 80-100°C и приближаться к температуре сваривания кожи. Теплообразование в

процессе изнашивания подошвы обусловлено не только внешним, но и внутренним трением, возникающим, например, при деформации изгиба.

3. Разрушение подошвы при эксплуатации обуви представляет собой термофлуктуационный процесс, активированный действием механических напряжений. Поэтому высокая износостойкость характерна для таких видов кож, которые обладают повышенной сопротивляемостью воздействиям не только механическим, но и термическим.

4. В процессе носки обуви преобладает волокнистый (анизотропный) или хрупкий (изотропный) характер разрушения кожаной подошвы. Преобладание того или иного характера разрушения в процессе носки подошвенных кож связано с содержанием в них влаги, с их жесткостью и упругопластическими свойствами. Чрезмерно жесткие кожи в сухом состоянии изнашиваются преимущественно по хрупкому механизму разрушения, тогда как при износе более эластичных и увлажненных подошвенных кож решающую роль играет волокнистый механизм разрушения. Поскольку в последнем случае разрушение кожи происходит путем последовательного отрыва ориентированных структурных элементов по межмолекулярным (межструктурным) связям, то сшивание структуры коллагена является решающим фактором повышения износостойкости кож

5. Развиваемые представления позволяют объяснить экспериментально подтвержденную и положенную в основу теории износостойкости прямую связь между износостойкостью кож и степенью сшивания их структуры в процессе дубления, т. е. температурой сваривания.

6. На стойкость подошвенной кожи к износу существенное влияние оказывает влага. Максимальной износостойкости кожи соответствует ее оптимальная влажность, составляющая около 10% от массы кожи. Как уменьшение, так и увеличение (по сравнению с пределом) влажности ведет к понижению износостойкости кожи, что связано с изменением плотности

пространственной сетки коллагена и изменением характера разрушения кожи при изнашивании.

7. Влияние влажности на износостойкость кожи ограничивается ее содержанием в основном не более 25-30%. Поэтому изнашивание кожаной подошвы, содержащей 25-30% влаги, уже должно быть отнесено к изнашиванию во влажном состоянии. При эксплуатации обуви подошва изнашивается преимущественно в увлажненном состоянии, поэтому наиболее рациональным является сопоставление физико-механических свойств влажной кожи.

8. Оказывая влияние на физико-механические свойства трущихся слоев кожи, температура, развивающаяся в местах касания, по-видимому, определяет и характер разрушения подошвы при изнашивании. С повышением температуры кожи понижается величина механического усилия; необходимого для разрыва той или иной межмолекулярной (межструктурной) связи в структуре коллагена. Так как изнашивание кожаной подошвы связано с разрывом межмолекулярных связей, то при одной и той же величине работы износ подошвы будет тем больше, чем выше температура на ее трущейся поверхности.

9. Благодаря более высоким упругим свойствам и меньшей жесткости кожи хромового дубления имеют меньшие гистерезисные потери и меньше нагреваются в процессе носки обуви или при лабораторном истирании подошвы. Будучи термостойкими, они изнашиваются с меньшей скоростью, чем подошвенные кожи таннидного дубления. Разрушению кожи в процессе носки обуви способствует старение ее, связанное с окислением белков дермы и других веществ кислородом воздуха. Существенную роль в ускорении изнашивания подошвы могут играть химические реагенты.

10. Наряду с дублением и влагой, заметное влияние на износостойкость подошвенной кожи оказывают ее наполнение и импрегнирование. Пропитка

кожи парафинами и некоторыми другими твердыми углеводородами повышает ее износостойкость, что связано с ослаблением действия влаги на коллаген. Экспериментально подтверждено, что между температурой плавления импрегната и величиной показателя износостойкости кожи существует закономерная прямая связь, т. е. с повышением температуры плавления импрегната износостойкость кожи возрастает. Это еще раз указывает на термофлуктуационную природу разрушения подошвы при носке обуви и еще раз подтверждает правильность теории износостойкости кожи.

11. Научно обоснованные пути повышения износостойкости подошвенных кож основываются на теории износостойкости и связаны с усилением межмолекулярного скрепления структуры коллагена, предотвращением ослабления этого скрепления под действием влаги и тепла, выпуском кож повышенной толщины и с увеличенными углами наклона пучков коллагеновых волокон. Существенное повышение износостойкости подошвенных кож может быть достигнуто рассредоточением опорных давлений на подошву путем усовершенствования конструкции низа обуви. Следует всемерно способствовать повышению упругоэластических свойств подошвы, чтобы снизить опорные давления и теплообразование в местах касания ее опорной поверхности. Необходимо нормирование жесткости подошвенных кож.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьев А.А. Новое в технологии обуви. Ростехиздат. 1962.
2. Афанасьев А.А. и др. Механизация и автоматизация обувного производства. Техника, 1964.
3. Бень И.Я. Быстрохватывающие клеи в обувной промышленности. Легкая индустрия. 1967.
4. Бреев Б.Д., Мореходов Г.А. Современные методы производства обуви. Легкая индустрия. 1968.
5. Гамова А.С., Нуждина М.В. Химическая отделка обуви. Гизлегпром, 1958.
6. Зыбин Ю.П. Технология обуви. Гизлегпром, 1955.
7. Гуль В.Е., Кулезнев В.И. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа. 1966.
8. Егоркин Н.И. Усадка кожи для верха обуви. Кожевенно-обувная промышленность. 1936, № 6.
9. Кутянин Г.И., Уруджев Р.С. Термостойкость и износостойкость кожи. М.: Легкая индустрия. 1973.
10. Кутянин Г.И. Исследование физико-механических свойств кожи в связи с изменением в ее внутренней структуре. Докторская диссертация. М.: 1953.
11. Кутянин Г.И., Михайлов А.Н. Влияние дубления на формирование объема и механические свойства дермы. Легкая промышленность. 1951, №2.
12. Кутянин Г.И., Каримов К.Г. Влияние дубления на топографическую изменчивость показателя износостойкости подошвенных кож. Кожевенно-обувная промышленность. 1961, № 6.

13. Кутянин Г.И., Каримов К.Г. Зависимость между влажностью и износостойкостью подошвенной кожи. Известия вузов. Технология легкой промышленности. 1961, № 6.
14. Кутянин Г.И. К вопросу о носкости подошвенной кожи. Легкая промышленность. 1959, №10.
15. Кутянин Г.И., Каримов К.Г. Зависимость между износостойкостью и термостойкостью кожи. ДАН СССР, 1961, № 3.
16. Кутянин Г.И. О термофлуктуационном характере разрушения подошв при эксплуатации обуви. Кожевенно-обувная промышленность. 1968, № 1.
17. Кутянин Г.И. Зависимость объемного выхода кожи от прочности связывания дубящих веществ коллагеном. Легкая промышленность. 1954, №4.
18. Кутянин Г.И. Зависимость между износостойкостью импрегнированной кожи и температурой плавления импрегната. Коллоидный журнал. 1967, №29.
19. Кутянин Г.И., Каримов К.Г. Влияние гидротермических воздействий на износостойкость подошвенных кож. Известия вузов. Технология легкой промышленности. 1951, № 1.
20. Кутянин Г.И., Каримов К.Г. Зависимость между температурой сваривания и износостойкостью подошвенной кожи. Обувная промышленность. 1962, № 1.
21. Крагельский И.В. Трения и износ. М.: Машиностроение. 1968.
22. Кузнецов В.Д. Физика твердого тела. Томск, 1947.
23. Кутянин Г.И. Еще одно появление эффекта дубления. Кожевенно-обувная промышленность. 1965, № 2.
24. Кутянин Г.И. Основные факторы изнашивания и износостойкости подошвенных кож. Тезисы докладов научной конференции

профессорско-преподавательского состава вузов Минторга СССР. М.: 1958.

25. Кутянин Г.И. О соотношении между жесткостью и износостойкостью подошвенной кожи. Кожевенно-обувная промышленность. 1963, № 3.
26. Кутянин Г.И. Основные факторы износостойкости подошвенной кожи. Легкая промышленность. 1956, №3.
27. Левенко П.И. Производство водостойких кромовых кож для обуви. Ростехиздат. 1961.
28. Левенко П.И. Химические и физико-механические показатели кожи и их значения для улучшения качества продукции. НТО Легпром, 1959.
29. Левенко П.И. Жирование и свойства кожи. М.: Легкая индустрия. 1970.
30. Лиокумович Х.Х. и др. Технология обуви. Легкая индустрия. М.: 1970.
31. Любич М.Г. Товароведение обуви. М.: 1966.
32. Любич М.Г. Свойства обуви. М.: Экономика. 1968.
33. Метелкин А.И. Влияние технологических режимов основных операций производства на износоустойчивость подошвенной кожи. Научно-исследовательские труды ЦНИИКП, сб. №30, 1959.
34. Шварц А.С., Кондратьев Е.Ф. Современные материалы и их применение в обувном производстве. М.: Легкая индустрия, 1978.