

кишень. Для накладних кишень відображено формоутворюючі елементи та оформлення верхнього краю.

Принцип даної класифікації буде використано для інших модельно-конструктивних рішень жіночого верхнього одягу костюмного асортименту.

Висновки

Проведено аналіз модельно-конструктивних рішень жіночого верхнього одягу костюмного асортименту, на основі якого розроблена відкрита класифікація кишень, яка є складовою у формуванні вихідної інформації для вдосконалення процесу виготовлення даного виду виробів.

Література

1. htth // www.strasti.ru
2. Матюшина В.И. Тенденции женской моды весенне-летнего сезона // Швейная промышленность. – 2009. – № 1. – С. 27-28.
3. Пястук О.В., Бондар К.И. Дослідження чинників, що впливають на вибір технології виготовлення жіночого одягу костюмного асортименту // Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины. – 2008. – № 1 (14). – С. 171-172.

Надійшла 19.2.2009 р.

УДК 675.046

Е.С. КАСЬЯН

Київський національний університет технологій та дизайну

АДГЕЗИЙНО-КОГЕЗИЙНІ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ ШКІРА – ПОКРИТТЯ

У статті наводяться результати дослідження енергетичного стану полімерної плівки та лицьової поверхні шкіри в період можливої адгезійної взаємодії при формуванні покриття. Отримані моделі, що відображають напрямки взаємодії активних центрів полімерної плівки і поверхневого шару шкіри з урахуванням концентрації зарядів та їх розподілу в товщі контактуючого шару.

The results of research of the energy state of a polymeric covering and front face of a skin at adhesion occurrence are submitted. The received mathematical models showed of direction of the adhesive interaction of active sites of a polymeric film and surface layer of a skin taking into account concentration of particle charges and their distribution in thickness of surface layer.

Постановка проблеми у загальному вигляді

Явище адгезії відіграє важливу роль у процесі оздоблення шкіряного напівфабрикату і під час експлуатації шкіряних виробів, оскільки адгезійна міцність полімерного покриття до шкіри істотно впливає на його експлуатаційні характеристики [1].

Зазвичай, під адгезією розуміють явище міжфазної взаємодії між двома зведеними в контакт поверхнями фаз різних за своєю природою тіл. Адгезія обумовлює склеювання твердих тіл – субстратів – за допомогою клеючої речовини – адгезиву, а також зв'язок захисного чи декоративного лакофарбового покриття з основою [2]. У процесах на границі "поверхня твердого тіла – рідина" адгезивом називають рухомий компонент рідкої фази, взаємодіючий з поверхнею, а субстратом – нерухому поверхню основи чи підкладки [3].

Майже всі використовувані на практиці адгезиви є полімерними матеріалами чи утворюють полімер у результаті хімічних перетворень, що відбуваються у результаті нанесення адгезиву на основу.

В літературі прийнято говорити про два типи адгезії: специфічну, або власне адгезію, що являє собою силу зчеплення між адгезивом і контактуючою поверхнею, і механічну адгезію, під якою розуміється проникнення адгезиву в пори матеріалу й утримання в них затверділого адгезиву завдяки механічному заклинюванню [3].

У наш час існує ряд теорій і поглядів, які з різних, часом суперечливих позицій, трактують причини адгезії [4-8]. Це свідчить про розмаїтість способів розгляду і складність адгезійних явищ. Однак, жодна з теорій чи запропонованих моделей не в змозі повністю пояснити ці явища. Дійсно, жодна з моделей описує певну участь у комплексних процесах адгезії, причому ця участь залежить від конкретних матеріалів системи. Тому сучасний розвиток теорії адгезії можливий завдяки принципово новому розумінню існуючих теорій та вдосконаленню й експериментальному обґрунтуванню запропонованих моделей [7].

При розгляді та аналізі адгезійних явищ широко використовують термодинамічний підхід [4, 7-9], що передбачає вирішення задач у двох напрямках: утворенні адгезійного контакту і взаємодії контактуючих поверхонь. Оскільки ці проблеми тісно пов'язані з розглядом міжфазних процесів, то найбільшу увагу приділяють описанню явищ змочування і розтікання. Тому існуючі термодинамічні теорії адгезії засновані на результатах досліджень енергії міжфазного поверхневого натягу, крайових кутів на границі "субстрат-адгезив", а також змочування й розтікання адгезиву на міжфазних границях з урахуванням в'язкості й різного внеску міжмолекулярних сил.

Основним недоліком існуючих уявлень є використання в оцінці термодинамічної роботи адгезії лише величин показників рідкого адгезиву. Існують думки, що при ствердінні рідкого адгезиву зворотна робота адгезії повинна бути близькою до обчисленої для рідкого стану, без урахування ефектів, пов'язаних з виникненням внутрішніх напружень. Такий висновок робиться з уявлень, що сили, які діють на границі розділу, поширюються на незначну глибину, що не перевищує розмірів декількох молекул, внаслідок чого адгезія не повинна залежати від стану речовини [5, 6].

Однак, чисто термодинамічно фазовий перехід або ствердіння системи супроводжуються змінами її термодинамічного стану й термодинамічних функцій. Також, при цьому недостатньо враховується структура контактуючих поверхневих шарів адгезиву та субстрату і енергетика міжфазних взаємодій. З молекулярної точки зору, міцність зчеплень з поверхнею рідини та з поверхнею твердого тіла будуть відрізнятися через розходження в їхній структурі. Тому доцільно розглядати окремо особливості процесів утворення міжфазного контакту та адгезійну взаємодію контактуючих поверхонь адгезиву й субстрату з урахуванням їх структурних відмінностей.

Аналіз останніх досліджень

Попередні дослідження [10, 11] показали, що на адгезію покриття до шкіри істотно впливають окрім фізико-хімічних властивостей покривної композиції, зокрема її в'язкості й поверхневого натягу, також знак заряду (дзета-потенціалу) частинок композиції та щільність їх розподілу в покривній плівці.

Адгезія покриття до шкіри також залежить від властивостей лицьової поверхні шкіри, особливо її пористості, гідрофільності та різниці зарядів лицьової поверхні й покривної композиції. Значну роль в адгезійній взаємодії відіграє хімічна складова адгезійної міцності, що характеризується наявністю та кількістю активних центрів взаємодії поверхневих шарів білкового субстрату й полімерного адгезиву.

Постановка завдання

Метою даної роботи є розгляд енергетичного стану полімерної плівки та лицьової поверхні шкіряного напівфабрикату в період можливої адгезійної взаємодії при формуванні покриття, а також створення моделі такої взаємодії між білковим субстратом і полімерним адгезивом з урахуванням концентрації зарядів та їх розподілу в товщі контактуючого шару.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом досліджень є процес адгезійної взаємодії, що проявляється під час формування полімерного покриття на лицьовій поверхні шкіряного напівфабрикату. В роботі використаний термодинамічний аналіз закономірностей адгезійної взаємодії, що дозволяє розглянути загальну картину даного явища в *термінах* енергетичних характеристик, оскільки будь-яке явище з точки зору термодинаміки потрібно описувати сумою всіх термодинамічних станів компонентів, що зрештою і притаманне роботі, необхідній для прояву адгезії.

Виклад основного матеріалу

Формування полімерного покриття на шкірі відбувається в результаті затвердіння шару рідкої покривної композиції на лицьовій поверхні напівфабрикату. Шар рідини при цьому утворюється при розтіканні й злитті крапель композиції з наступним утворенням суцільної рідкої плівки. Розтіканню передують змочування поверхні напівфабрикату рідкими краплями покривної композиції. Таким чином, формування покриття проходить у три стадії: розтікання рідини й змочування поверхні напівфабрикату; утворення площі контакту між двома фазами; виникнення адгезійного зв'язку.

Розтікання рідкого матеріалу покриття сприяє лише збільшенню площі фактичного контакту. Тільки в цьому сенсі варто розглядати прямий зв'язок між коефіцієнтом розтікання й адгезійною міцністю. Розтікання залежить від часу, що пройшов після контакту краплі з поверхнею, розміру краплі, в'язкості рідини і її поверхневого натягу. Таким чином, необхідною умовою адгезійної міцності є змочування поверхні підкладки. Зі зменшенням крайового кута, тобто з ростом змочування, адгезійна міцність підсилюється. Це пояснюється збільшенням площі фактичного контакту на поверхнях, що добре змочуються. Розтікання й змочування створюють необхідні умови для адгезії: заповнення заглиблень, пор і капілярів збільшує площу контакту, що призводить до росту числа зв'язків і адгезії в цілому. Змочування є необхідною, але не достатньою умовою формування адгезійної взаємодії покриття на шкірі.

На змочування лицьової поверхні впливає її шорсткість, і крайовий кут змочування θ' на реальній твердій поверхні визначається співвідношенням Венцеля-Дерягіна $\cos\theta' = k \cdot \cos\theta$, де k – коефіцієнт шорсткості, тобто відношення істинної площі поверхні до уявної. Оскільки для лицьової поверхні шкіри $k > 1$ і розтікання може відбуватися при $\theta > 0$, то для гідрофільних поверхонь $\Delta\theta = \sigma_p(k \cdot \cos\theta - 1)$, де σ_p – поверхневий натяг покривної композиції [12].

Таким чином, гідрофільні шорсткуваті поверхні змочуються краще, ніж гідрофільні гладкі поверхні й навпаки, змочування гідрофобних шорсткуватих поверхонь погіршується в порівнянні зі змочуванням гідрофобних гладких поверхонь. Лицьова поверхня шкіряного напівфабрикату є шорстким матеріалом, що вміщує заглиблення у вигляді рисунку мереживки та значну кількість пор. Тому необхідно намагатися досягти більшої гідрофільності лицьової поверхні, що буде сприяти кращому її змочуванню.

У будь-якому випадку, для виникнення адгезії необхідні переміщення молекул адгезиву до активних центрів поверхні субстрату і їхня взаємодія між собою. Механізм адгезії полягає в різних типах міжмолекулярної взаємодії молекул контактуючих фаз. На далеких відстанях, багаторазово переважаючих

розміри взаємодіючих часток, діють сили Ван-дер-Ваальса типу дисперсійних, орієнтаційних, індукційних взаємодій. На відстанях порядку молекулярних розмірів діють сили обмінної й іонної взаємодії. Роль взаємодій проявляється в залежності адгезії від структурних функціональних груп молекул адгезиву. Для певного субстрату залежно від його природи кожна функціональна група органічних сполук вносить строго певний внесок в енергію адгезії [11, 13].

Отже, адгезію покриття до шкіри слід трактувати як силу, необхідну для відриву плівки від поверхні або ж роботу, затрачену на відривання покриття від контактуючої поверхні. Місцями прикладання сили чи реалізації роботи адгезії є точки контакту, що розташовані на площині чи в певному об'ємі і рівномірно чи нерівномірно розміщені по площі напівфабрикату.

У випадку поверхневого контакту адгезія розглядається як взаємодія двох поверхонь, а саме лицьової поверхні шкіри та поверхні покривної плівки. Поверхнева взаємодія, звичайно, розглядається як результат ефекту змочування поверхні покриття і як баланс сил між когезією всередині плівки і плівки та шкіри, а також сил адгезії. Адгезія в об'ємі має місце, коли точки контактів розміщені на поверхні капілярів, або ж молекули адгезиву й субстрату взаємно дифундовані, тобто відбувається рівномірна дифузія покривної композиції в товщу дерми. Однак, у будь-якому випадку, адгезію в об'ємі також слід розглядати як поверхневу взаємодію на поверхні стінок капілярів, пор та заглиблень на лицьовій поверхні напівфабрикату.

Адгезія є цілісною характеристикою шкіри і тому уявлення про цей показник повинні бути визначені з огляду на те, що енергія відриву плівки від шкіри відповідає енергетичному стану структурної системи переплетення спіралей колагену і полімеру плівкоутворювача разом із сумішшю інших компонентів покривної композиції.

Як зазначалось, важливу роль в утворенні адгезійного зв'язку відіграють заряди частинок полімерної композиції та структурних елементів дерми, точніше її поверхневого шару.

Зміну роботи адгезії dG як звичайної термодинамічної величини можна уявити як повний диференціал зміни поверхневого натягу та заряду і описати рівнянням [14, 15]:

$$dG = \sigma dS + S d\sigma + \xi dq + q d\xi \quad (1)$$

де $dS = S_0 dn$ – зміна площини внаслідок зміни на ній dn контактів колагену й полімеру;

$S = S_0 n$ – площа реалізованих контактів;

$\xi = \frac{q}{\chi \epsilon_0}$ – дзета-потенціал площини реалізованих контактів, з'являється на відстані товщини

подвійного електричного шару $\frac{1}{\chi}$, що залежить від діелектричної проникності середовища ϵ_0 , іонної сили

розчину і природи протилежного іону в подвійному електричному шарі;

$q = (\bar{e})n$ – заряд у колагені, який екранований внаслідок взаємодії n молекул контактної речовини (\bar{e} – заряд функціональної групи колагену, що дорівнює заряду електрону).

Оскільки $d\xi = \frac{(\bar{e})dn}{\chi \epsilon_0}$ [15], а $dq = (\bar{e})dn$, то

$$dG = S_0 \sigma dn + S_0 n d\sigma + \frac{2(\bar{e})^2 ndn}{\chi \epsilon_0} \quad (2)$$

де σ – поверховий натяг у зоні контакту.

Відповідно до [15] площа реалізованих контактів S_p при адгезійній взаємодії становить

$$S_p = \frac{RT}{\sigma} N_p + \frac{2RT}{3\sigma^2} \xi^2 \chi \epsilon_0 \quad (3)$$

де N_p – кількість здатних до взаємодії амінокислотних залишків, які зумовлюють електрокінетичний потенціал.

Адгезія проявляється при критичному значенні зовнішньої сили, котра перевищує силу зв'язку полімерної плівки з поверхнею шкіри.

Якщо $S_p = S_0 n$ і $N_p = n$ (що приймають участь у взаємодії), то рівняння (2) буде мати вигляд:

$$dG = S_0 \sigma dn + \left(\frac{RT}{\sigma} N_p + \frac{2RT}{3\sigma^2} \xi^2 \chi \epsilon_0 \right) d\sigma + \frac{2(\bar{e})^2 ndn}{\chi \epsilon_0};$$

$$dG = S_0 \sigma dN_p + RT N_p \frac{d\sigma}{\sigma} + \frac{2RT \xi^2 \chi \epsilon_0}{3} \frac{d\sigma}{\sigma^2} + 2\xi^2 \chi \epsilon_0 \frac{dN_p}{N_p}. \quad (4)$$

Кожна складова рівняння (4) має свій індивідуальний вплив на роботу адгезії, що відображається в рівняннях (5)- (8):

$$dG_{\xi} = 2\xi^2 \chi \varepsilon_0 \frac{dN_p}{N_p} + \frac{2RT \xi^2 \chi \varepsilon_0}{3} \frac{d\sigma}{\sigma^2} \quad (5)$$

$$dG_{\sigma} = S_0 \sigma dN_p + RT N_p \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (6)$$

$$dG_{\sigma \xi} = S_0 \sigma dN_p + 2\xi^2 \chi \varepsilon_0 \frac{dN_p}{N_p} \quad (7)$$

$$dG_{N_p \xi} = RT N_p \frac{d\sigma}{\sigma} + \frac{2RT \xi^2 \chi \varepsilon_0}{3} \frac{d\sigma}{\sigma^2} \quad (8)$$

Розглянемо рівняння (5)- (8) у критичному стані, тобто для $dG = 0$.

а) рівняння (5). $dG_{\xi} = 0$; $\xi^2 \frac{dN_p}{N_p} = -\frac{RT \xi^2}{3} \frac{d\sigma}{\sigma^2}$ або $\frac{dN_p}{N_p} = -\frac{RT}{3} \frac{d\sigma}{\sigma^2}$.

Гідрофобна взаємодія конкурує з тепловим рухом контактної точки разом з взаємно нейтралізованими дзета-потенціалами колагену та плівкоутворювача у дифузійному просторі цього потенціалу внаслідок існування біполярних частин молекул, які певною мірою екранують взаємодію зарядів.

б) рівняння (6). $dG_{\sigma} = 0$; $S_0 \sigma \frac{dN_p}{N_p} = -RT \frac{d\sigma}{\sigma}$.

Поверхневий натяг плівки також протидіє тепловому руху в контактній точці. Контакт забезпечений рівновагою між енергією поверхневого натягу й теплового руху контактної точки, яка утворилась на поверхні капіляру чи на лицьовій поверхні напівфабрикату.

в) рівняння (7). $dG_{\sigma \xi} = 0$; $S_0 N_p \sigma = -\xi^2 \chi \varepsilon_0$ або $S_p \sigma = -\xi^2 \chi \varepsilon_0$.

Контакт відбувається у дифузійній зоні дзета-потенціалу, де уможливується взаємодія його з поверхневим натягом. Ця взаємодія може значною мірою максимально проявитися при мінімальній товщині дифузійного слою, тобто у сухому стані.

г) рівняння (8). $dG_{N_p \xi} = 0$; $N_p \sigma = -\frac{2\xi^2}{3} \chi \varepsilon_0$.

Лише частина ($\approx 66,6\%$) енергії поля дзета-потенціалу достатньо для урівноваження поверхневого натягу в точках контакту колагену та полімеру, тобто мова йде про їхню взаємодію в одній і тій самій площині.

Таким чином, диференційне рівняння (4) описує можливі варіанти утворення міцно закріпленого шару покривної плівки на поверхні шкіри.

Відповідно до рівняння Кельвіна відхилення дрібних частинок у полімерному ланцюгу композиції на контактну взаємодію зв'язане з їх радіусом наступним співвідношенням [16]:

$$N_p = N_o \exp \frac{2\sigma V_{\mu}}{RT r}, \quad (9)$$

де r – радіус частинок, м;

σ – поверхневий натяг, Н/м;

N_o – вихідна кількість контактів, моль/л;

V_{μ} – мольний об'єм частинок композиції, м³/моль, яка є донором тієї групи, що утворює контакт.

Перетворимо рівняння (4) відповідно до рівняння Кельвіна:

$$dG = S_0 \sigma dN_p + 2\xi^2 \chi \varepsilon_0 \frac{dN_p}{N_p} + RT N_p \frac{d\sigma}{\sigma} + \frac{2RT \xi^2 \chi \varepsilon_0}{3} \frac{d\sigma}{\sigma^2};$$

$$dG = S_0 \sigma \frac{2N_o V_{\mu}}{RT r} \exp \left(\frac{2\sigma V_{\mu}}{RT r} \right) d\sigma + 2\xi^2 \chi \varepsilon_0 \frac{2N_o V_{\mu}}{RT r} d\sigma + RT N_o \exp \left(\frac{2\sigma V_{\mu}}{RT r} \right) \frac{d\sigma}{\sigma} + \frac{2RT \xi^2 \chi \varepsilon_0}{3} \frac{d\sigma}{\sigma^2}.$$

Відповідно до рівняння Менделєєва-Клайперона [17] в ізобарних процесах $dG = N_p RT$, тому зміна загальної кількості контактів буде відповідати наступній залежності:

$$dN_p = S_0 \sigma \frac{2N_o V_{\mu}}{(RT)^2 r} \exp \left(\frac{2\sigma V_{\mu}}{RT r} \right) d\sigma + 2\xi^2 \chi \varepsilon_0 \frac{2N_o V_{\mu}}{(RT)^2 r} d\sigma + N_o \exp \left(\frac{2\sigma V_{\mu}}{RT r} \right) \frac{d\sigma}{\sigma} + \frac{2\xi^2 \chi \varepsilon_0}{3} \frac{d\sigma}{\sigma^2}.$$

Максимальна сорбція покривної композиції можлива за умови збіжності опуклої кривизни поверхні частинок та вигнутої кривизни поверхні капілярів дерми, а також їх взаємодії. Таку взаємодію можна розглядати як наслідок завершеної реакції активних груп шкіри N_K та груп покривної плівки N_{II} :

$N_K + N_{II} \rightarrow N_p$, де кількість груп, які утворили контакти N_K і N_{II} , однакова з кількістю N_p , розташованих на площі поверхні S_0 капіляру, що відповідає одному контакту, а загальна площа контакту дорівнює $S_0 N_p$ відповідно до глибини проникання покриття в товщу шкіри:

$$N_p = S_0 \frac{N_o V_\mu}{(RT)^2 r} \sigma^2 \exp \frac{2\sigma V_\mu}{RT r} + 2\xi^2 \chi \varepsilon_0 \frac{2N_o V_\mu}{(RT)^2 r} \sigma + N_o \exp \left(\frac{2\sigma V_\mu}{RT r} \right) \ln \sigma - \frac{2\xi^2 \chi \varepsilon_0}{\sigma^3} \quad (10)$$

Міцність закріплення шару вимірюється адгезією відповідно до глибини проникання покриття в товщу шкіри h , зайнятої площі лицьової поверхні та поверхні всередині капілярів і враховуючи коефіцієнт вгнутості капілярів δ [17], тобто відповідно до істинної об'ємної поверхні покриття в товщі контактуючого шару шкіри $V_\delta = S_0 h \delta N_p$, де, відповідно, $h \delta = \left(\frac{2\sigma \ln v_n}{g(\rho - \rho_0)r} + \frac{1}{K_{p\alpha}} \exp \left(-\frac{2\sigma V_\mu}{RT r} \right) \right)$.

Таким чином, враховуючи, що

$$V_\delta = \left[S_0 \left(\frac{2\sigma \ln v_n}{g(\rho - \rho_0)r} + \frac{1}{K_{p\alpha}} \exp \left(-\frac{2\sigma V_\mu}{RT r} \right) \right) \right] \times \\ \times \left[S_0 \frac{N_o V_\mu}{(RT)^2 r} \sigma^2 \exp \frac{2\sigma V_\mu}{RT r} + 2\xi^2 \chi \varepsilon_0 \frac{2N_o V_\mu}{(RT)^2 r} \sigma + N_o \exp \left(\frac{2\sigma V_\mu}{RT r} \right) \ln \sigma - \frac{2\xi^2 \chi \varepsilon_0}{\sigma^3} \right],$$

число реалізованих контактів N_p відповідає загальному рівнянню

$$N_p = \frac{1}{h \delta} \left[\frac{2\sigma \ln v_n}{g(\rho - \rho_0)r} + \frac{1}{K_{p\alpha}} \exp \left(-\frac{2\sigma V_\mu}{RT r} \right) \right] \times \\ \times \left[S_0 \frac{N_o V_\mu}{(RT)^2 r} \sigma^2 \exp \frac{2\sigma V_\mu}{RT r} + 2\xi^2 \chi \varepsilon_0 \frac{2N_o V_\mu}{(RT)^2 r} \sigma + N_o \exp \left(\frac{2\sigma V_\mu}{RT r} \right) \ln \sigma - \frac{2\xi^2 \chi \varepsilon_0}{\sigma^3} \right]. \quad (11)$$

Значення N_p дорівнює з одного боку кількості зв'язків, які виникли в полімері плівки і характеризуються рівнянням (10), а з іншого боку – на поверхні колагену дерми. Зрозуміло, що ці зв'язки виникають на границі контакту між полімерним адгезивом та білковим субстратом або в товщі контактуючого шару.

Зв'язки в структурі колагену, що впливають на площу замкнутого контуру S відповідно до уявлень про дзета-потенціал у структурі колагену [18] і утворені числом N_p пептидних груп, можна представити у вигляді залежності:

$$S = \frac{2RT N_p}{\sigma} \exp \left(\frac{2\bar{e}^2 n^2}{3\sigma \chi \varepsilon_0 N_p} \right); \\ S = \frac{2RT N_p}{\sigma} \exp \frac{2\xi^2 \chi \varepsilon_0}{3\sigma N_p}; \quad (12)$$

де σ – поверхневий натяг уздовж пептидного ланцюга, який залежить від природи реагенту;
 n – кількість молекул хімічного матеріалу, що зумовлює електрокінетичний потенціал;
 $\frac{1}{\chi}$ – товщина подвійного електричного шару, що залежить від діелектричної проникності середовища ε_0 , іонної сили розчину та природи протиіону в подвійному електричному шарі.

Якщо рівняння (12) вирішити відносно N_p після того, як експоненціальну функцію типу e^{-x^2} розкласти, згідно [19], в ряд

$$e^{-x^2} = 1 - \frac{x^2}{1!} + \frac{x^4}{2!} - \dots + (-1)^n \frac{x^{2n}}{n!} + \dots, \quad (13)$$

і врахувати його перший член, то наявність зв'язків у системі можна описати рівнянням (14) другого порядку:

$$N_p = \frac{S\sigma}{2RT} \exp \left(-\frac{2\xi^2 \chi \varepsilon_0}{3\sigma N_p} \right);$$

або ж, використовуючи наведений ряд (13):

$$N_p = \frac{S\sigma}{2RT} \left(1 - \frac{2\xi^2 \chi \varepsilon_0}{3\sigma N_p} \right);$$

$$N_p^2 - \frac{S\sigma}{RT} N_p + \frac{2S\xi^2 \chi \varepsilon_0}{3RT} = 0. \quad (14)$$

Корені цього рівняння можна розрахувати за наступним виразом:

$$N_{p1,2} = \frac{S\sigma}{2RT} \pm \sqrt{\left(\frac{S\sigma}{2RT}\right)^2 - \frac{2S\xi^2 \chi \varepsilon_0}{3RT}},$$

з якого слід чекати, якщо у підкорінному виразі перший член:

- значно більше другого, то корінь рівняння дорівнює $\frac{3S\sigma}{2RT}$;
- дорівнює другому, то корінь рівняння дорівнює $\frac{S\sigma}{2RT}$;
- значно менше другого, то рішення не існує на рівні прямих контактів у лінійному вимірі:

$$\pm \sqrt{-\frac{2S\xi^2 \chi \varepsilon_0}{3RT}}. \quad (15)$$

У останньому варіанті (15) величина N_p являє собою комплексне число, що може характеризувати уявний зв'язок, тобто незавершену реакцію, наприклад, у контактуючому шарі в обводненому стані.

Отже, поверхнева енергія лицьового шару дерми є важливою складовою адгезійної взаємодії в процесі формування покриття на шкірі. Немаловажну роль відіграє при цьому площа замкнутого контуру, що в поєднанні з тепловим рухом контактної точки, тобто у компоненті $\frac{S\sigma}{RT}$, відображає величину прикладеної енергії на N_p реакційних контактів за умови утворення адгезійних зв'язків у контактуючому шарі.

Якщо в рівнянні (14) його другий член не існує (наприклад, при $\sigma = 0$), то виникнення зв'язків забезпечується взаємодією зарядів, наприклад, уже в сухому стані, наступним чином:

$$N_p^2 = \left| \frac{2S\xi^2 \chi \varepsilon_0}{3RT} \right|. \quad (16)$$

Знак "-" у виразі (15) характеризує напрямок (вектор) сили взаємодії чи характер контакту.

У сухому стані зв'язки існують внаслідок взаємодії позитивних і негативних полів або протилежних за знаком зарядів:

$$N_p^2 = \left| \frac{2S\xi^2 \chi \varepsilon_0}{3RT} \right| = \left| \frac{2Sq^2}{3RT \chi \varepsilon_0} \right| \quad (17)$$

$$N_p = \xi \sqrt{\left| \frac{2S\chi \varepsilon_0}{3RT} \right|} = D\xi \sqrt{\left| \frac{\pi \chi \varepsilon_0}{6RT} \right|} = KD\xi. \quad (18)$$

Згідно з виразом (18), число контактів, що виникають під час можливої адгезійної взаємодії при формуванні покриття, прямопропорційне дзета-потенціалу ξ контактуючої поверхні білкового субстрату і площі статистичного замкнутого контуру S , а отже, й відстані між контактуючими зарядами D .

Остаточний вплив позитивних і негативних полів або протилежних за знаком зарядів проявляється лише в сухому стані. Слід зауважити, що ця взаємодія має зворотній характер і є першопричиною зворотної деформації, яка залежить від площі статистичного замкнутого контуру і кількості зв'язків у другому ступені.

Висновки

Розглянуто енергетичний стан полімерної плівки та лицьової поверхні шкіряного напівфабрикату в період можливої адгезійної взаємодії при формуванні покриття. Показано, що робота адгезії залежить від виду зв'язків, що виникають у точках контакту адгезиву й субстрату та їх щільності на одиницю площі контактуючої поверхні.

Утворення зв'язків при формуванні покриття на шкірі відбувається не лише за рахунок реакцій приєднання функціональних заряджених і незаряджених груп, а й за рахунок їх обміну. Ці реакції проходять під час проникнення покривної фарби та її висушування і полімеризації.

Отримані математичні моделі, що відображають напрямки взаємодії активних центрів полімерного покриття і поверхневого шару шкіряного напівфабрикату з урахуванням поверхневої енергії та концентрації

зарядів, а також їх розподілу у товщі контактуючого шару.

Запропоновані моделі показують, що напрямок утворення та значення роботи адгезії головним чином залежать від поверхневої енергії та дзета-потенціалу й зв'язків, що виникають при утворенні плівки. До останніх можна віднести зв'язки між протилежно зарядженими групами, не доступними до дії води, наприклад, у гідрофобних зонах, які мають місце на граничній поверхні між шкірою та покриттям.

Розширення цих зон може бути предметом наступних спеціальних досліджень.

Література

1. Дубиновский М.З. Покрывное крашение кож. –М.: Легпромбытиздат, 1985. –121 с.
2. Химическая энциклопедия. –М.: Химия, 1998. –Т.1. –С.35-38.
3. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. –М.: Химия, 1974. –392 с.
4. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. –М.: Химия, 1984. –224 с.
5. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. –М.: Химия, 1974. –413 с.
6. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. –М.: Химия, 1977. –352 с.
7. Bishof C., Possart W. Adhäsion. Theoretische und experimentelle Grundlagen. –Berlin.: Akademie-Verlag, 1983. – 277 s.
8. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: Наука и технология: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 484 с.
9. Долوماتов М.Ю., Тимофеева М.Ю., Будрина Н.Г. Адгезия и фазовые переходы в сложных высокомолекулярных системах. –Уфа: Уфимск. технолг. ин-т. сервиса, 2001. –41 с.
10. Касьян Е.Є. Чинники адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі // Вісник КДУТД. –2009. –№ 1.–С34-40.
11. Касьян Е.Є. Вплив технологічних обробок на адгезію покриття до шкіри // Вісник КДУТД. –2009. –№ 2.–С35-40.
12. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. –К.: Наукова думка, 1984. –344 с.
13. Притыкин Л.М. Теория физико-химического описания адгезионных свойств органических соединений (цианакрилатные адгезивы). –Днепропетровск: ПГАСА – Basilian Press, 1999. – 172 с.
14. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. –М.: Химия, 1982. –400 с.
15. Путилов К.А. Термодинамика. –М.: Наука, 1971. –375 с.
16. Основы створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра/ А.А. Горбачов, С.М. Кернер, О.А. Андреева, О.Д. Орлова. –К.: КДУТД, 2007. –190 с.
17. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1974. – 504 с.
18. Горбачов А.А. Наукові основи технологічних процесів виробництва шкіри та колагену з позиції термодинаміки: Автореф. дис...д-ра тех. наук: 05.19.05 / КДУТД. – К., 2002. – 40 с.
19. Пискунов Н.С. Дифференциальное и интегральное исчисление. Для вузов. –М.: ГИЗ физ. – мат. литературы, 1963. –856 с.

Надійшла 22.3.2009 р.

УДК 612.317

В.Р. ЛЮБЧИК, Ю.В. СЕНЧИШИНА, Г.Б. ПАРАСКА

Хмельницький національний університет

О.М. КИЛИМНИК

Подільський експертно-технічний центр

РОЗРОБКА АНАЛІТИЧНОГО ФАЗОВОГО МЕТОДУ ВИМІРЮВАННЯ ВІДСТАНЕЙ ДО ТРЬОХ ОБ'ЄКТІВ

Стаття присвячена розробці аналітичного фазового методу вимірювання відстаней до трьох об'єктів. Метод полягає у зондуванні гармонійними сигналами із кратними частотами об'єктів вимірювання, вимірюванні амплітуд та фазових зсувів сумарних відбитих сигналів, записі систем рівнянь та їх розв'язку. Для розв'язання систем рівнянь застосовано метод надлишкових обчислень, що дало змогу лінеаризувати систему рівнянь та звести її до знаходження коефіцієнтів кубічного рівняння, розв'язок якого дав значення сигналів відбитих від кожного об'єкту в комплексній формі.

The article is devoted development of analytical phase method of measuring of distances to three objects. A method consists in sounding harmonious signals with multiple frequencies of measuring objects, measuring of amplitudes and phase changes of the total reflected signals, record of the systems of equalizations and their decision. For the decision of the systems of equalizations the method of surplus calculations is applied, that enabled linearizuvati system of equalizations and to erect it to finding of coefficients of cube equalization the decision of which was given by the value of signals reflected from every object in a complex form.