

УДК 675.04

**СОЗДАНИЕ НАТУРАЛЬНЫХ КОЖ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ
ЗА СЧЕТ ИХ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ****Рахматуллина Г. Р.**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», РФ, г. Казань

В работе исследовано влияние неравновесной низкотемпературной плазмы на свойства кож из шкур КРС. Показано существенное улучшение их свойств при отсутствии химических превращений коллагена. Модификация структуры кожи происходит на макроуровне.

Ключевые слова: плазма, кожа, КРС, улучшение свойств, макроструктура

Общий объем рынка обувных товаров в России, по данным Национального обувного союза, составляет около 400-450 млн. пар. Причем этот объем в натуральном выражении, по оценке экспертов, растет ежегодно на 16%. Производство обуви носит массовый характер, а к качеству используемых материалов, как для низа обуви, так и для верха, предъявляются высокие требования.

Известно, что достаточно затратным и ресурсоемким является производство кожи для верха обуви из шкур крупного рогатого скота (КРС). Для улучшения показателей качества натурального материала необходимо усовершенствовать технологию.

В настоящее время все большее распространение получают электрофизические методы модификации материала: воздействие электромагнитным полем, плазмой газового разряда и т.д. Преимущество данных методов заключается в том, что они практически не приводят к изменениям химического состава материала, в то же время могут существенно модифицировать структуру и повысить физико-механические свойства.

Перспективным для модификации кожевенных материалов представляется использование потока плазмы высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления.

Постановка задания

В работе исследовалась возможность создания кожи из шкур КРС с улучшенными показателями за счет использования неравновесной низкотемпературной плазмы.

Объект и методы исследования

Кожа обрабатывалась в высокочастотной (ВЧ) плазменной установке состоящей

из систем газоснабжения, откачки, охлаждения; вакуумной камеры; электродов; ВЧ генератора [1]. Параметры ВЧ-плазмы пониженного давления варьируются в следующих пределах: концентрация электронов (n_e) 10^{16} - 10^{19} м⁻³, плотность тока в плазме (j) 10^2 - $1,8 \cdot 10^6$ А/м², напряженность магнитного поля в плазме (Н) $(1-50) \cdot 10^2$ А*м⁻¹, частота столкновений электронов с тяжелыми частицами (ν_c) 10^8 - 10^{10} с⁻¹.

Обработку образцов кожи проводили следующим образом: производили предварительную откачку воздуха из вакуумной камеры, в вакуумную камеру напускали рабочий газ. Регулировкой вентиля, соединяющего вакуумную камеру с вакуумным насосом, устанавливали заданное давление. При подаче на электроды ВЧ напряжения в разрядной камере за счет нагрева плазмообразующего газа до состояния плазмы образуется плазменный поток – инструмент обработки. Режим плазменной модификации регулировали путем изменения расхода газа 0-0,08 г/с, энергии ионов 30-100 эВ, давление в разрядной камере 13,3-133 Па, длительности обработки 1-10 мин. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон.

Результаты исследований и их обсуждение

Кожа, помещенная в плазму ВЧ разряда пониженного давления, становится дополнительным электродом и у ее поверхности образуется слой положительного заряда (СПЗ) толщиной 10^{-3} м. Причиной возникновения СПЗ являются колебания электронного газа относительно малоподвижных ионов в осцилирующем электрическом поле. Ионы плазмы, ускоряясь в электрическом поле СПЗ, приобретают дополнительную энергию до 100 эВ и формируют направленный поток на кожу.

Ионная бомбардировка является одним из основных факторов воздействия ВЧ плазмы пониженного давления на натуральную кожу, приводящих к изменениям структуры материалов.

Кроме того, ионы, попавшие на поверхность рекомбинируют с выделением энергии ионизации, которая составляет 12,1-24,4 эВ, в зависимости от вида плазмообразующего газа (для аргона - 15,76 эВ). Этой энергии достаточно для разрыва 4-6 подряд идущих водородных связей, что ведет также к изменению надмолекулярной структуры. Поэтому рекомбинация ионов является также существенным фактором, способствующим изменению свойств натуральной кожи.

Таким образом, наиболее вероятными процессами, ответственными за модификацию поверхности кожи в ВЧ плазме пониженного давления являются

бомбардировка низкоэнергетическими ионами, а также рекомбинация ионов на поверхности.

С целью комплексного анализа влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на свойства кож из шкур КРС проведены исследования свойств натуральных материалов.

Изменения физических характеристик кожи до и после плазменной обработки представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физические показатели кожи с эмульсионным покрытием

Показатели	Образцы естественной кожи с покрытием	
	опытные	контрольные
Истинная плотность, г/см ³	0,94	0,80
Кажущаяся плотность, г/см ³	0,26	0,32
Объем пор, см ³	1,82	0,94
Пористость, %	48,7	42,3
Гигроскопичность, %	23,65	18,33
Влагоотдача, %	23,80	19,04

У кожи с естественной лицевой поверхностью увеличиваются объем пор на 96%, пористость материала – на 15%, а также возрастают гигроскопичность на 29%, влагоотдача – на 25%.

В связи с тем, что свойства кожи во многом определяются структурой материала, провели оценку изменений микрорельефа среза кожи. Структура кожевенного материала на макроуровне представлена на рисунке 1 при увеличении в 50 раз.

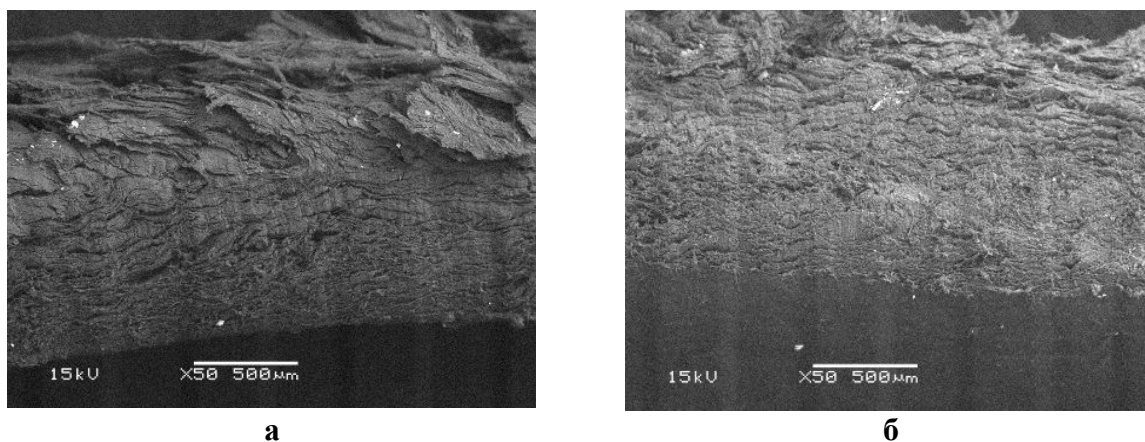


Рис. 1. Фотографии срезов образцов кож из шкур КРС (увеличение в 50 раз):
а – контрольный образец, б – опытный образец

Видно, что после плазменного воздействия на композиционный материал более четко выражен рельеф поверхности материала, следовательно, площадь соприкосновения пленки с поверхностью материала увеличивается, покрытие глубже проникает в материал, в результате чего увеличивается поверхность их контакта. Лицевая поверхность кожи, благодаря волокнистому строению, очень развита, поэтому более глубокое внедрение уже сформированного покрытия способствует также увеличению способности пленки удерживаться на поверхности кожи.

В результате ВЧ плазменного воздействия образуется более развитый переходной слой, следовательно, уменьшается толщина внешней границы материала до переходного слоя на 20%, вследствие чего, значительно увеличивается адгезия покрытия к коже до 4,3 раза.

Для установления влияния плазменной обработки на химический состав кожи из шкур КРС, провели ИК-спектроскопию. ИК-спектры поглощения кожи после плазменной обработки подтверждают отсутствие существенных изменений в химическом составе коллагена. Инфракрасные спектры поглощения кожи в интервале $400-4000\text{ см}^{-1}$ до и после плазменной обработки показаны на рисунке 2.

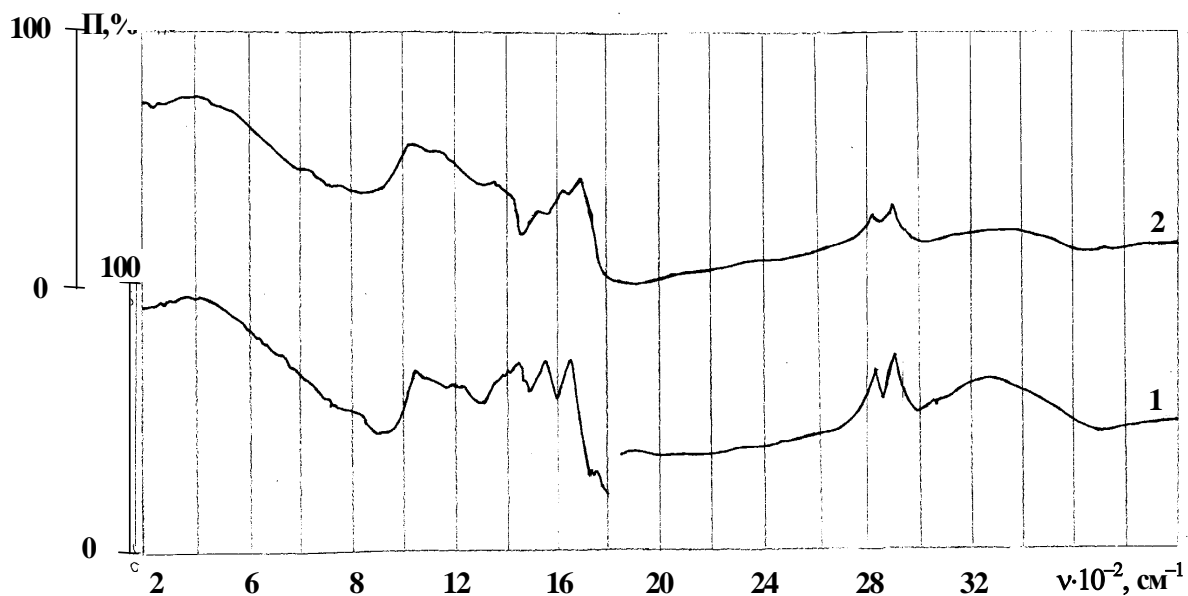


Рис. 2. ИК-спектр поглощения композиционного материала:
1 – до плазменной обработки, 2 – после плазменной обработки

Спектр контрольного образца включает широкую полосу в интервале $1050-1250\text{ см}^{-1}$, более узкую полосу около $1350-1450\text{ см}^{-1}$ с максимумом в 1450 см^{-1} и два самых высоких пика «Амид 1» (1650 см^{-1}) и «Амид 2» (1530 см^{-1}). В области

2850 cm^{-1} и 2910 cm^{-1} наблюдаются две полосы поглощения.

Спектр поглощения кожи, обработанного плазмой, имеет те же полосы, что и контрольный образец.

Выводы

Плазменная обработка позволяет существенно улучшить свойства кожи из шкур КРС при отсутствии существенных изменений в химическом составе коллагена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллин И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженном давлении. Теория и практика применения. Казань. Изд-во Казан. ун-та, 2000. – 348 с.

Рахматулліна Г. Р.

Створення натуральних шкір з покращуваними властивостями за рахунок їх плазмової модифікації

В роботі досліджено вплив нерівноважної низькотемпературної плазми на властивості шкір з шкур КРС. Показано істотне поліпшення їх властивостей при відсутності хімічних перетворень колагену. Модифікація структури шкіри відбувається на макрорівні.

Ключові слова: *плазма, шкіра, КРС, поліпшення властивостей, макроструктура*

Rakhmatullina G. R.

Creating a natural leather with improved properties due to their plasma modification

The influence of nonequilibrium low-temperature plasma on the properties of leather from the hides of cattle. A significant improvement of their properties in the absence of chemical transformation of collagen. Modification of the structure of the skin occurs at the macro level.

Keywords: *plasma, skin, cattle, improvement of properties, macrostructure*