

Е. И. Мекешкина-Абдуллина, Г. Н. Кулевцов

ПРИДАНИЕ ГОТОВОМУ ПОЛУФАБРИКАТУ МЕХОВОЙ И ШУБНОЙ ОВЧИНЫ УЛУЧШЕННЫХ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ, ЭСТЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПОВЫШЕННОЙ АТОМОСФЕРО – И БИОКОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЗА СЧЕТ МОДИФИКАЦИИ ННТП

Ключевые слова: полуфабрикат меховой и шубной овчины, модификация ННТП, потребительские свойства, биокоррозионная стойкость.

Исследовано влияние ННТП-модификации на потребительские, эстетические свойства готового полуфабриката меховой и шубной овчины. Установлено, что ННТП-модификация в ВЧЕ разряде позволяет варьировать потребительские и эксплуатационные свойства шубной и меховой овчины, а также улучшить атмосферу и биокоррозионную стойкость готовых изделий.

Keywords: semi-finished sheepskin fur and skin coat, modification NNTP, consumer characteristics, resistance biokorroziionnaya.

The effect of modifications on the NNTP-consumer and aesthetic properties of the finished and semi-finished fur skin coat sheepskin. Found that the NNTP-modification in yester discharge to vary consumer and operational properties and skin coat sheepskin, and improve the tone and firmness biokorroziionnyu finished products

Введение

На сегодняшний день вопрос повышения конкурентоспособности меховой продукции отечественного производства является одной из важнейших задач российской легкой промышленности. Популярность изделий из меха растет, а вместе с ней и спрос, однако отечественная меховая продукция уступает зарубежным аналогам по качеству и потребительским характеристикам, в результате чего российский рынок насыщен продукцией из Греции, Турции и Китая.

Поэтому улучшение потребительских и эксплуатационных характеристик меховой продукции является на данный момент актуальной задачей отечественной легкой промышленности.

Постановка задачи

В настоящее время технологии производства меха должны обеспечивать достижение нескольких важных задач. Повышение потребительских и эксплуатационных характеристик продукции, а также снижение нагрузки на окружающую среду и организмы работников легкой промышленности.

Таким образом, важной задачей является разработка техпроцесса, удовлетворяющего как первым, так и последним условиям.

В связи с этим представляет особый интерес применение ННТП обработки непосредственно перед красильно-жировальными процессами и после красильно-жировальных процессов.

Модификация ННТП приводит к интенсификации красильно-жировальных процессов, улучшению их качества и позволяет придать продукции из меха заданные потребительские и эксплуатационные свойства при одновременном снижении нагрузки на окружающую среду и на работников данного производства, за счет сокращения не только длительности жидкостных процессов, но и в ряде случаев полного исключения из технологического процесса определенных химических реагентов, наносящие вред

окружающей среде и здоровью работников легкой промышленности.

Экспериментальная часть

ННТП обработка производится на ВЧ плазменной установке в ВЧЕ разряде.

ВЧ- генератор преобразует энергию тока промышленной частоты в энергию тока высокой частоты ($13,56 \pm 10\%$ МГц), имеет колебательную мощность от 0,1 до $10 \pm 15\%$ кВт, мощность, выделяемая на нагрузке до $4 \pm 15\%$ кВт[1].

Функциональная схема струйной ВЧЕ установки приведена на рис. 1.

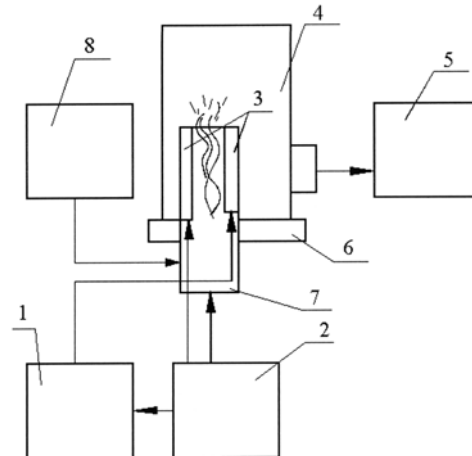


Рис. 1 - Функциональная схема ВЧЕ-плазменной установки. 1 – ВЧ-генератор, 2 – система водоснабжения, 3 – электроды, 4 – вакуумная камера, 5 – система откачки, 6 – базовая плита вакуумной камеры, 7 – плазмотрон, 8 – система питания плазмотрона рабочим газом

Доказано, что технология дудубливания и отбеливания волосяного покрова меховой овчины с предварительной обработкой полуфабриката ННТП позволяет снизить начальную концентрацию химических реагентов [5], сократить продолжительность процессов и получить меховую

овчину с улучшенными физико-механическими свойствами [2, 4].

Схема технологического процесса дубления и отбеливания с применением ННТП показана в таблице 1.

Таблица 1 - Технологический процесс дубления и отбеливания с применением ННТП

Номер операции	Наименование операции
1.	Полуфабрикат меховой овчины после операций облагораживания
2	Плазменная обработка в режиме: $I_a=0,7$ А; $U_a=3,5$ КВ; $P=13,3$ Па; $G_{Ar}=0,04$; длительность обработки 5 минут
3	Нейтрализация
4	Додубливание
5	Первая стадия отбеливания
6	Вторая стадия отбеливания
7	Оптическое отбеливание

Обработка велась в ВЧЕ разряде в режиме: расход плазмообразующего газа $G_{Ar} = 0,01 - 0,06$ г/с, давление $P = 10,0 - 40,0$ Па, сила тока на аноде $I_a = 0,1 - 1,0$ А, напряжение на аноде $U_a = 2,0 - 6,0$ КВ, время обработки $t = 1 - 9$ минут.

Партии контрольных и исследуемых образцов выкраивались из параллельных топографических участков шкуры. Процессы: додубливания, жирования и отбеливания производились через 30 минут после обработки испытуемой партии образцов ННТП. Результаты модификации с помощью ННТП волосяного покрова оценивали колориметрически по изменению показателя белизны (W), на приборе ФКЦШ-М.

Доказано, что наибольший показатель белизны достигается при значении напряжения на аноде $U_a = 3,5$ КВ, силы тока на аноде $I_a = 0,6$ А, времени обработки 5 минут, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, частоты генератора $f=13,56$ МГц, давлении $P = 13,3$ Па. При данном режиме показатель белизны опытной партии на 30,2 % больше чем у контрольной партии (рис. 2).

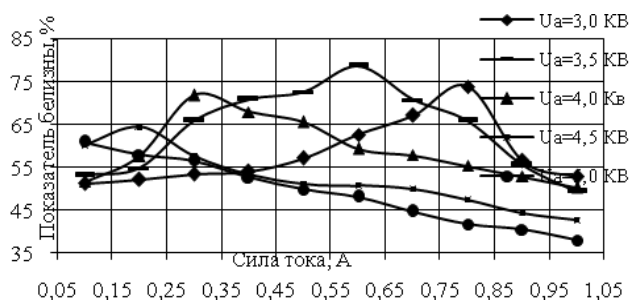


Рис. 2 – Изменения показателя белизны в процессе отбеливания образцов овчины, обработанных ВЧ – плазмой пониженного давления, с варьированием силы тока на аноде (I_a), время воздействия $t = 5$ мин, расход плазмообразующего газа $G_{Ar} = 0,04$ г/с, частота генератора $f=13,56$ МГц, давление $P = 13,3$ Па. , показатель белизны контрольного образца $W_k=52,14$

Анализ дифрактограмм (рис.3,4)

показывает, что ННТП обработка способствует упорядочению аморфной и кристаллической составляющей кожной ткани.

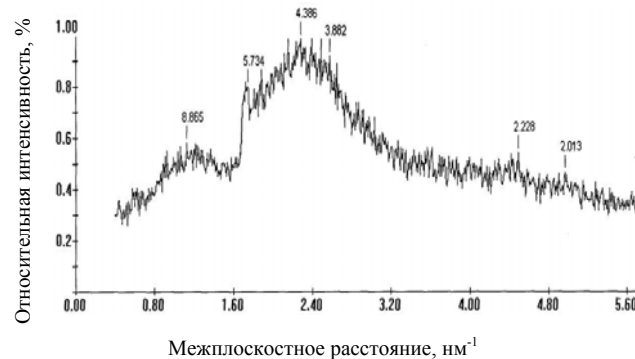


Рис. 3 – Дифрактограмма волосяного покрова меховой овчины, прошедшего отбеливание, контрольный образец

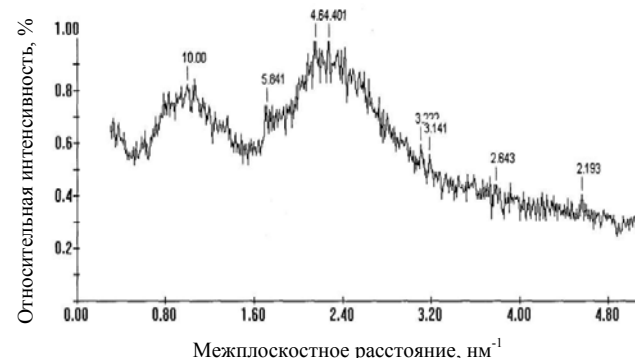


Рис. 4 - Дифрактограмма волосяного покрова полуфабриката меховой овчины, прошедшего отбеливание с применением плазменной обработки в режиме: давление $P=13,3$ Па; напряжение на аноде $U_a=3,5$ КВ; сила тока на аноде $I_a = 0,6$ А; $G_{Ar}=0,04$ г/с; время обработки $t=5$ мин

Микроструктура образцов волосяного покрова полуфабриката меховой овчины изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа (SEM с микрозондовым рентгено-спектральным анализом (X-rayelectronprobeanalysis)).

Результаты исследований представлены на микрофотографиях и спектрах (рис.5,6).

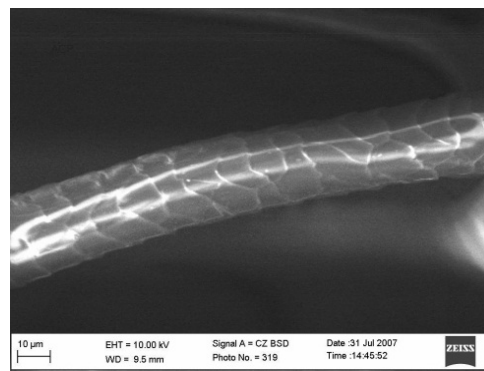


Рис. 5 - Микрофотографии остевого волоса полуфабриката меховой овчины, контрольный образец ($\times 1500$)

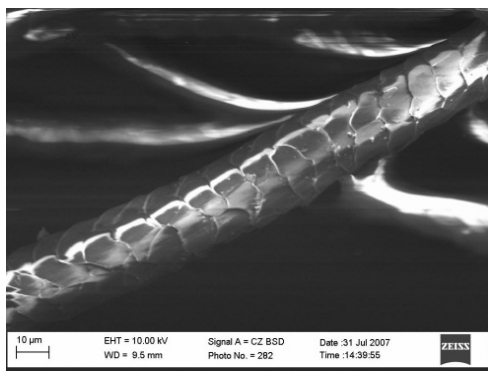


Рис. 6 - Микрофотографии остевого волоса полуфабриката меховой овчины, опытный образец ($\times 1500$), обработанный в режиме: давление $P=13,3$ Па; напряжение на аноде $U_a=3,5$ КВ; сила тока на аноде $I_a = 0,6$ А; $G_{Ar}=0,04$ г/с; время обработки $t= 5$ мин

На рис. 6 видно, что ННТП обработка мехового полуфабриката в режиме: давление $P=13,3$ Па; напряжение на аноде $U_a=3,5$ КВ; сила тока на аноде $I_a = 0,6$ А; $G_{Ar}=0,04$ г/с; время обработки $t= 5$ мин. способствует большему раскрытию чешуек кутикулы, нежели у контрольного образца (рис.5), что существенно повышает реакционную способность волоса.

При достижении значительного повышения показателя белизны с помощью ННТП обработки, также улучшились и физико-механические характеристики кожной ткани меховой овчины: предел прочности при растяжении увеличился на 26%, а удлинение при разрыве – на 11 %.

Таким образом, при помощи модификации ННТП реакционная способность волосяного покрова меховой овчины увеличивается за счет раскрытия чешуек волоса, что приводит к интенсификации процесса отбеливания, улучшению эстетических характеристик готового изделия и снижению нагрузки на окружающую среду и организмы работников легкой промышленности. Одновременно происходит улучшение физико-механических характеристик кожной ткани и упорядочение ее структуры, что способствует увеличению атмосферо- и био- коррозионной стойкости меховой овчины и тем самым улучшает ее потребительские характеристики.

Помимо меховой овчины, ННТП обработку можно применять и для улучшения потребительских свойств шубной овчины при одновременном снижении нагрузки на окружающую среду.

С целью достижения последней задачи представляют интерес бесхромовые методы дубления, в частности, с использованием титанового дубителя[3].

Установлено, что крашение полуфабриката шубной овчины бесхромового метода дубления с использованием титанового дубителя возможно только при дополнительном проведении додубливания СТА (сульфатотитанилат аммония) с концентрацией не менее 15 г/дм^3 . Реализация такой технологической схемы требует дополнительной обработки полуфабриката шубной овчины в ВЧЕ

разряде в режиме: давление в газовой камере $P=13,3$ Па; мощность разряда $W_p=0,3$ кВт; расход плазмообразующего газа $G_{Ar}=0,04$ г/с; продолжительность обработки 5 мин (табл. 2).

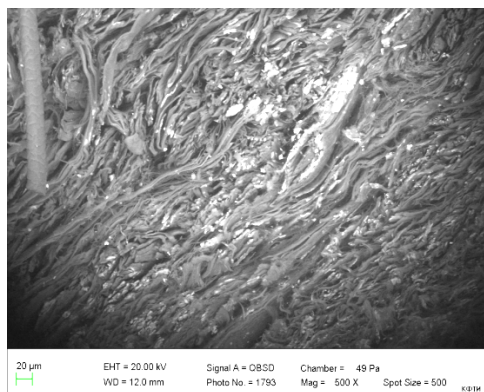
Таблица 2 - Технологический процесс крашения полуфабриката шубной овчины, прошедшей дублирование с применением титанового дубителя и додубливание СТА с дополнительным использованием ННТП обработки

Номер операции	Наименование операции
1	Типовая методика отделочных процессов и операций. Проведение механических операций при соблюдении влагосодержания кожной ткани 15-17%.
2	Плазменная обработка в режиме: давление в газовой камере $P=13,3$ Па; мощность разряда $W_p=0,3$ кВт; расход плазмообразующего газа $G_{Ar}=0,04$ г/с; продолжительность обработки 5 мин.
3	Додубливание. Продолжительность – 6 ч., Ж.К. –10, рН = 1,2-2,0. Температура = 20 – 25 °С. Хлорид натрия – 70 г/дм ³ - через 30 мин. ХромопольНН– 2,0 г/дм ³ . Серная кислота 3 г/дм ³ рН= 1,5. Дубитель СТА - 15 г/дм ³ - через 5 ч. Молочная кислота 10 г/дм ³ - через 1 ч. Карбонат натрия до рН 5,0-5,2. Температура сваривания не менее 98 °С.
4	Нейтрализация. Продолжительность – 4 – 6 ч., Ж.К. –10, рН = 1,2-2,0. NH ₄ OH(25%) – 1 г/дм ³ . Доводим рН = 6,5
5	Крашение. Продолжительность – 4 ч, Ж.К. – 10. Температура = 40 °С. Аммиак 25% - 1 г/дм ³ . Бикарбонат – 1,0 г/дм ³ - через 30 мин. ИнвадермLN – 0,5 г/дм ³ . Селлаехтбраун Н – 1,0 г/дм ³ - через 3 ч. Муравьиная кислота – 1,0 г/дм ³ - через 30 мин. Муравьиная кислота – 2,0 г/дм ³ до рН 4,0
6	Повышение выбираемости красителя из раствора на 10%. Равномерность окраски кожной ткани полуфабриката.
7	Окончательная отделка готового полуфабриката по типовой технологии.

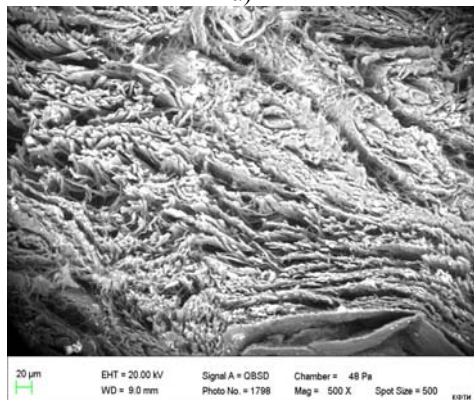
Микрофотографии поверхности кожной ткани шубной овчины ($\times 500$)показывают, что благодаря ННТП удастся избежать склеивания коллагеновых волокон за счет интенсификации процесса диффузии СТА вглубь кожной ткани, рис. 7.

Кожная ткань образца, выделанного с применением ННТП модификации и СТА, отличается равномерно разрыхленной структурой по всей площади (рис.7,б), что способствует увеличению эластичности дермы, что согласуется с данными по увеличению пористости и характера распределения пор.

При исследовании методом рентгеноструктурного анализа образцов, выделанных с применением солей хрома и образцов, выделанных с использованием ННТП обработки и СТА (рис. 8) видно, что аморфная составляющая образца, выделанного по второй технологии более упорядоченная, такой же эффект мы наблюдали при обработке готового полуфабриката меховой овчины для последующего отбеливания.



а)



б)

Рис. 7 – Микрофотографии поверхности кожной ткани шубной овчины ($\times 500$) после процесса дубления: а) процесс дубления по типовой технологии с применением солей хрома; б) процесс дубления с применением титанового дубителя СТА и НТП пониженного давления (ж.к.=10; концентрация СТА 35 г/дм³; температура раствора 20°C; рН_{нач}=1,1; рН_{кон}=5,2; концентрация молочной кислоты 15 г/дм³; концентрация NaCl 70 г/дм³; продолжительность процесса 24 ч. Параметры плазменной обработки: f=13,56±10% МГц; P=13,3Па; W_p=1,7кВт; G_{Ar}=0,04 г/с; продолжительность обработки 7мин)

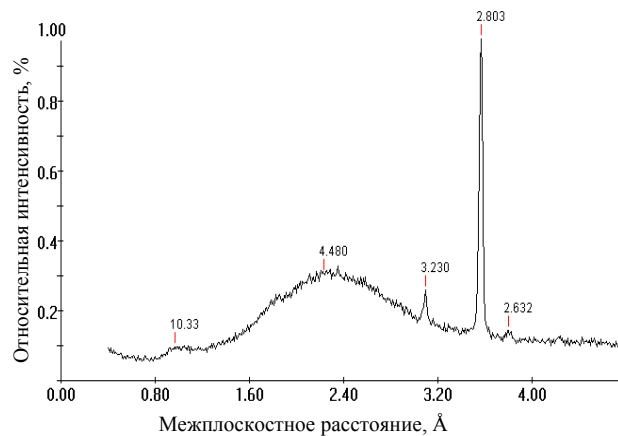
Полученный после крашения полуфабрикат шубной овчины, соответствует требованиям ГОСТ 1821-75 «Овчина шубная выделанная».

Установлено, что после проведения красильно-жировальных процессов полуфабриката, выделанного по вышеописанной технологии полностью исключается дефект усадки кожной ткани в процессе крашения, а показатель прокраса кожной ткани повышается на 15%.

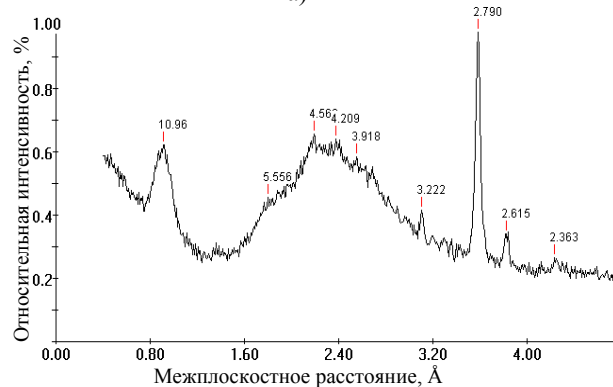
Кроме того, улучшаются и физико-механические характеристики готового полуфабриката: предел прочности при растяжении на 27 МПа, удлинение при разрыве на 27%.

Данные рентгеноструктурного анализа убедительно доказали, что не зависимо от того меховая это овчина или же шубная, обработка НТП приводит к упорядочению структуры за счет упорядочения как аморфной фазы, так и увеличения кристаллической ее составляющей. Кроме того, происходит улучшение физико-механических

характеристик готового полуфабриката как меховой, так и шубной овчины, что вместе с упорядочением структуры обоих видов полуфабрикатов овчины приводит увеличению их атмосферо- и биокоррозионной стойкости и получению готовых изделий с улучшенными потребительскими характеристиками.



а)



б)

Рис. 8 – Дифрактограммы кожной ткани полуфабриката шубной овчины: а) прошедшие процесс дубления по типовой технологии с применением солей хрома; б) прошедшие процесс дубления с применением титанового дубителя, прошедшие додубливание СТА и дополнительную обработку НТП пониженного давления (ж.к.=10; концентрация СТА 35 г/дм³; температура раствора 20°C; рН_{нач}=1,1; рН_{кон}=5,2; концентрация молочной кислоты 15 г/дм³; концентрация NaCl 70 г/дм³; продолжительность процесса 24 ч. Параметры плазменной обработки: f=13,56±10% МГц; P=13,3Па; W_p=1,7кВт; G_{Ar}=0,04 г/с; продолжительность обработки – 7мин)

Данные электронной микроскопии доказали, что НТП воздействует непосредственно на морфологию кожной ткани и волоса в заданном направлении. При помощи ВЧЕ обработки можно добиться равномерно-разрыхленной поверхности кожной ткани шубной овчины, а также раскрытия чешуек волосяного покрова меховой овчины, что способствует лучшему прониканию химических реагентов и приводит к интенсификации последующих жидкостных процессов,

способствующей улучшению эстетических свойств готовых изделий.

При этом за счет интенсификации жидкостных процессов в случае меховой овчины и замены процесса дубления с применением солей хрома на процесс дубления с применением титанового дубителя в случае шубной овчины происходит снижение нагрузки на окружающую среду и организмы работников легкой промышленности.

Заключение

ННТП модификация как меховой, так и шубной овчины в ВЧЕ разряде пониженного давления позволяет не только варьировать потребительские и эксплуатационные свойства обоих видов меховой овчины, но и улучшить атмосферо и био-коррозионную стойкость готовых изделий за счет улучшения физико-механических характеристик меха и упорядочения структуры. Одновременно, ННТП обработка помогает решить важнейшую задачу снижения нагрузки на окружающую среду и организмы работников легкой промышленности за счет интенсификации жидкостных процессов выделки и исключению из них определенных химических реагентов, агрессивно воздействующих как на окружающую среду, так и на здоровье человека.

Литература

1. Мекешкина-Абдуллина, Е.И. Влияние воздействия низкотемпературной плазмы на стойкость к атмосферной и биологической коррозии натуральных высокомолекулярных соединений : дис...канд.техн.наук / Е.И.Мекешкина-Абдуллина. – 2002 г. – С.82.
2. Рахимов, А.Ф. Отбеливание волосяного покрова меховой овчины с применением высокочастотной плазмы пониженного давления./ автореф. дис. ... канд. техн. наук / Рахимов А.Ф.; Казан.гос.технол. ун-т. - Казань, 2007. - С.8
3. Суркова, А.В. Разработка технологии выделки полуфабриката шубной овчины с применением титанового дубителя и низкотемпературной плазмы пониженного давления :дис...канд.техн.наук / – 2010 г. – С. 145.
4. Мингалиев Р.Р. Технология получения кожевенно-меховых полуфабрикатов белого и светлых тонов для изготовления национальных изделий / Р.Р.Мингалиев, М.В.Антонова, Г.Н.Кулевцов, Ю.В.Корчуганова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - № 11. – С.575-577
5. Антонова М.В. Применение низкотемпературной плазмы пониженного давления для повышения качества процессов отбеливания шубной овчины / М.В.Антонова, Г.Н.Кулевцов, И.Ш.Абдуллин, И.Х.Исрафилов // Вестник Казанского технологического университета: №4. – Казань: Изд-во Казан.гос.технол.ун-та, 2009. – С.114-117.

© Е. И. Мекешкина-Абдуллина – канд. техн. наук, доц. каф. физики КНИТУ, physics.kstu@gmail.com; Г. Н. Кулевцов – д-р техн. наук, проф. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, gkulevtsov@rambler.ru.

Все статьи номера поступили в редакцию журнала в период с 15.10.12. по 31.10.12.