

И. Ш. Абдуллин, Э. Ф. Вознесенский, И. В. Красина,  
В. С. Желтухин, Е. О. Кормакова

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОЖ ХРОМ-ТАННИДНОГО ДУБЛЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЧ-ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ СЫРЬЯ И ПОЛУФАБРИКАТА

*Ключевые слова:* растительное дубление, таниды, кожа, микроструктура, пористость, модификация, низкотемпературная плазма.

*Экспериментально исследовано влияние ВЧ плазменной модификации перед проведением хром-танидного дубления на состояние микроструктуры дубленого полуфабриката. Установлено, что двукратная плазменная модификация позволяет получить полуфабрикат с равномерно разделенной микроструктурой, морфологически близкой полуфабрикату хромового дубления.*

*Keywords:* vegetative tanning, tanning matter, leather, microstructure, porosity, modification, RF-plasma, low temperature plasma.

*Influence of RF-plasma modification before carrying out chrome-extract tanning on a condition of microstructure a semi-finished leather is experimentally investigated. It is established, that double plasma modification allows to receive a semi-finished leather with in regular divided microstructure, which close to a chrome-tanned semi-finished leather.*

Современный рынок предъявляет повышенные требования к экологичности и безопасности материалов кожевенной промышленности и изделий из них. Закономерно возрастает интерес к менее токсичным, в сравнении с распространенным хромовым, методам дубления. Одним из перспективных направлений производства экологически чистой кожи является возвращение к традиционному растительному дублению [1]. Основным недостатком растительного дубления является его продолжительность, кроме того, из-за неравномерного распределения дубителя по толщине дермы при традиционных способах обработки не всегда удается получить необходимый уровень качества. Поэтому возникает необходимость поиска средств и методов интенсификации дубления при сохранении качественных характеристик готовых изделий и минимальных технологических затратах [1, 2].

Наиболее перспективным методом интенсификации жидкостных обработок в производстве кожи является активация сырья и полуфабрикатов в условиях низкотемпературной плазмы (НТП) [3] и, в частности, плазмы высокочастотного разряда пониженного давления [4–10]. Данный метод обеспечивает сквозную обработку натурального материала, закладывает предпосылки формирования пористости, разделения структуры дермы, обеспечивает интенсификацию жидкостной обработки, регулирование свойств поверхности материала, в сочетании с щадящими условиями воздействия. Кроме того НТП модификация является сухим, экологически чистым методом, применимым для повышения качества переработки сырья и сокращения отходов производства.

Экспериментально исследована возможность интенсификации растительного дубления при НТП модификации сырья и пикелеванного голяя.

В качестве объекта исследования выбрано сырье КРС мокро-соленого способа консервирования. Обработка образцов проводилась в состоянии сырья и после пикелевания в опытно-промышленной ВЧЕ плазменной установке, адаптированной для партионной обработки натуральной кожи [10]. Режимы плазменного воздействия выбраны на основе работ

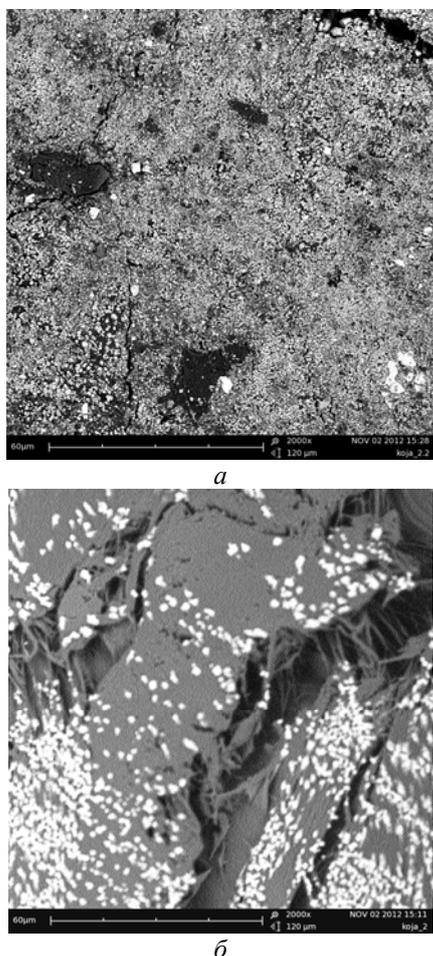
[11,12]: мощность ВЧ разряда ( $W_p$ ) 1,2 кВт, давление в разрядной камере ( $P$ ) 26,6 Па, расход плазмообразующего газа – аргона ( $G_{Ar}$ ) 0,04 г/с, время обработки ( $\tau$ ) 5 мин. С контрольными и опытными образцами голяя КРС проведены лабораторные процессы хром-танидного дубления, в ходе которых контролировали выбираемость танидов. Установлено, что НТП обработка сырья способствует повышению выбираемости танидов при дублении на 18 %, НТП обработка сырья и голяя в повышает выбираемость танидов на 44 % относительно не модифицированного образца, что содержит в себе перспективы интенсификации процесса на 30–50 % [13].

С целью установления влияния ВЧ плазменной обработки на физико-химические свойства материалов исследовано воздействие НТП модификации на температуру сваривания и пористость дубленых полуфабрикатов. При НТП обработке кожевенного материала разной степени готовности, реакция структуры имеет свои особенности, тем не менее, образцы, прошедшие модификацию обладают повышенной пористостью в сравнении с контрольным образцом на 5–15 %. При определении температуры сваривания, максимальная температура деструкции соответствует образцу, прошедшему НТП обработку перед отмокой и вторично перед дублением – 98°C, что выше данного параметра у не обработанного образца на 10 % и приближается к значениям термодеструкции хромового полуфабриката.

В работах [6, 9, 10] показано, что основным эффектом применения НТП модификации при производстве кожи является получение более развитой и равномерной волокнистой микроструктуры дермы. Методом растровой электронной микроскопии исследована микроструктура сырья после процесса отмоки и НТП модификации. Результаты представлены на рис. 1.

РЭМ-изображения модифицированного образца свидетельствуют о значительном разделении структуры и увеличению объема пор, что подтверждается ростом значений пористости (рис. 1б). На микрофотографиях контрольного образца также зафиксировано разделение структуры после отмоки, но

незначительное (рис. 1а). Как видно из микрофотографий микроструктура голя опытного образца более разделена по сравнению с контрольным, что связано с разволокняющим действием НТП. Данный эффект проявляется при интенсификации таннидного дубления.

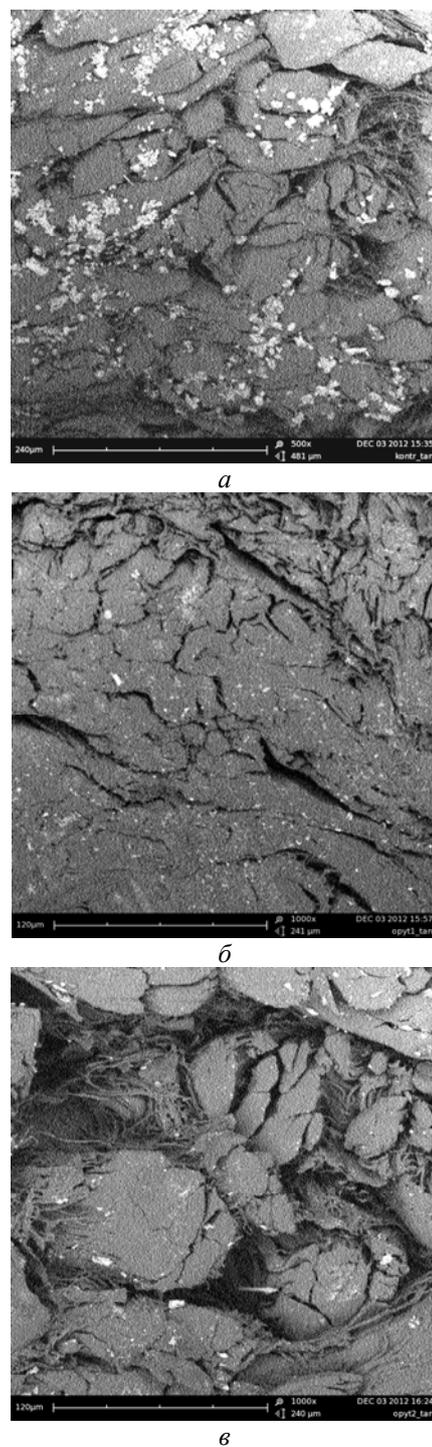


**Рис. 1 - РЭМ изображение поперечного среза сырья КРС после отмоки, ×2000: а – не модифицированный образец; б – образец, прошедший НТП модификацию**

Качество выдубленной дермы оценивалось по состоянию микроструктур средних слоев дермы полуфабриката, результаты представлены на рис. 2.

Как видно из микрофотографий микроструктура образца прошедшего двукратную модификацию в сырье и перед дублением (рис. 2в) является наиболее разделенной и равномерной, то есть более морфологически близкой к хромовому полуфабрикату. Микроструктура образцов контрольного и модифицированного в сырье (рис. 2а, б) отличается плотностью и неравномерным распределением пор в площади сечения.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют об изменении микроструктуры дермы; предпосылки развития пористости, заложенные при модификации сырья проявляются в последующих жидкостных обработках, при более полном вымывании межволоконных балластных веществ и разделении волокон. Повторная НТП



**Рис. 2 - РЭМ изображение поперечного среза дубленого полуфабриката КРС, ×2000: а – не модифицированный образец; б – образец, прошедший НТП модификацию в сырье; в – образец, прошедший НТП модификацию в сырье и перед дублением**

модификация голя перед дублением способствует интенсификации хром-таннидного дубления и получению равномерно выдубленной дермы с разделенной микроструктурой. НТП модификация позволяет полнее использовать потенциал таннидного дубления, снизить или полностью исключить использование соединений хрома, расширить ассортимент кожевенно-меховых материалов натурального метода дубления.

## Литература

1. Золотова, С.В. Влияние физико-химической активации растворов органических дубителей на свойства и качество кож для низа обуви: автореф. дис... канд. техн. наук / С.В. Золотова. – М., 2001. – 16 с.
2. Химия и технология кожи и меха / И.П.Страхов, И.С.Шестакова, Д.А.Куциди и др. Под ред. проф. И.П.Страхова / М.: Легпромбыгиздат, 1985. - 496 с.
3. Переверзев, В.Н. Интенсификация технологических процессов обработки меха / В.Н.Переверзев, А.Н.Беседин, В.Г.Зуева // Кожевенно-обувная промышленность. – 1991. – №4. – С. 5–6.
4. Красина, И.В. Модификация кожи для низа обуви с помощью неравновесной низкотемпературной плазмы / И.В. Красина // Вестник Казанского технологического университета. – 2003. – № 2. – С. 77–82.
5. Абдуллин, И.Ш. Влияние низкотемпературной плазмы на физико-механические и физико-химические свойства натуральной кожи / И.Ш. Абдуллин, И.В.Красина // Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология. – 2003. – № 6. – С. 143–145.
6. Абдуллин, И.Ш. Взаимодействие ВЧ плазмы пониженного давления с капиллярно - пористыми материалами / И.Ш. Абдуллин, Г.Р. Рахматуллина [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 2009. – № 1. – С. 40–42.
7. Гыйлметдинова, Г.З. Улучшение физических свойств натуральных подкладочных материалов за счет электрофизического воздействия / Г.З. Гыйлметдинова, Г.Р. Рахматуллина [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 2009. - № 3. – С. 26–27.
8. Вознесенский, Э.Ф. Структурные изменения кожевенных материалов под воздействием высокочастотной плазмы пониженного давления / Э.Ф. Вознесенский, А.Ф. Дресвянников, И.В. Красина, Г.Н. Кулевцов // Вестник Казанского технологического университета. – 2005, № 2, Ч. 2. – С. 265–269.
9. Кулевцов, Г.Н. Влияние НТП на ультраструктуру и технологические свойства кожевенного полуфабриката / Г.Н. Кулевцов, И.Ш. Абдуллин, Э.Ф. Вознесенский, И.В. Красина, Л.Р. Джанбекова // Кожевенно-обувная промышленность. – 2008. – № 6. – С. 45.
10. Кулевцов, Г.Н. Повышение эффективности использования сырья, полуфабриката, отходов и вспомогательных материалов кожевенного производства с применением низкотемпературной плазмы / Г.Н. Кулевцов, Л.Р. Джанбекова, И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.В. Красина, Э.Ф. Вознесенский. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 260 с.
11. Нефедьев, Е.С. Влияние высокочастотной плазменной обработки на процесс производства полуфабриката «ветбл» из шкур КРС мокросоленого способа консервирования / Е.С. Нефедьев, И.В. Красина, А.М. Мухаметшин // Вестник Казанского технологического университета. – 2005. – № 2. – Ч. 2. – С. 274–277.
12. Абдуллин И.Ш., Красина И.В. Влияние низкотемпературной плазмы на физико-механические и физико-химические свойства натуральной кожи / Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология. -Иваново. -2003. -Вып.6. -С.143-145.
13. Абдуллин, И.Ш. Интенсификация процесса растительного дубления за счет ВЧ-плазменной модификации материала / И.Ш. Абдуллин, Э.Ф. Вознесенский, И.В.Красина, Е.О. Кормакова // Вестник казанского технологического университета. – 2012. – № 22. – С. 46–47.

© **И. Ш. Абдуллин** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, [abdullin\\_i@kstu.ru](mailto:abdullin_i@kstu.ru); **Э. Ф. Вознесенский** - д-р техн. наук, проф. той же кафедры, [howtip@rambler.ru](mailto:howtip@rambler.ru); **И. В. Красина** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии химических, натуральных волокон и изделий КНИТУ, [irina\\_krasina@mail.ru](mailto:irina_krasina@mail.ru); **В. С. Желтухин** д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф. математической статистики К(П)ФУ, [Victor.Zheltukin@ksu.ru](mailto:Victor.Zheltukin@ksu.ru); **Е. О. Кормакова** – магистр КНИТУ.