

Г. Р. Николаенко, Г. Н. Кулевцов, С. Н. Степин,
Е. Н. Семенова, А. В. Шестов, Р. Р. Мингалиева

«ХОЛОДНАЯ» ПЛАЗМА И НАНОМАТЕРИАЛЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ ГИГИЕНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЖИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ РАБОТНИКОВ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

Ключевые слова: кожи специального назначения, нефтегазовый комплекс, «холодная» плазма, гидрофобизация, наночастицы серебра.

Исследовано влияние обработки «холодной» плазмы и наночастиц серебра на улучшение гигиенических свойств кож специального назначения для работников нефтегазового комплекса. Изучено влияние обработки наночастицами серебра на микробиологические свойства кожевенного полуфабриката. Рассмотрено и изучено влияние обработки «холодной» плазмой на повышение эксплуатационных и гигиенических свойств кожи.

Keywords: special skin, complex oil and gas, "cold" plasma, hydrophobic, silver nanoparticles.

The effect of treatment of "cold" plasma and silver nanoparticles to improve the hygienic properties of leather special for oil and gas workers. The effect of treatment with silver nanoparticles on the microbiological properties of semi-finished leather. Examined and studied the effect of treatment of the "cold" plasma to improve operational and hygienic properties of the skin.

Обеспечение безопасности и комфортных условий труда для людей, работающих на газо- и нефтедобывающем или перерабатывающем предприятии – первейшая необходимость. В процессе трудовой деятельности работники нефтегазового комплекса (НГК) подвергаются негативному воздействию всевозможных факторов, таких как: работа в условиях экстремально низких температур, воздействие воды, жиров, нефтепродуктов, кислот и щелочей, ударов, вибрации и т.д. Все это увеличивает риск нанесения вреда здоровью работающих. Поэтому вопросу повышения качества специальной экипировки и обуви для работников НГК, сегодня, уделяют большое внимание.

Кожи специального назначения для работников нефтегазового комплекса кроме основных эксплуатационных и защитных функций, должны выполнять ряд специфических функций, обусловленных ее назначением.

Согласно официально принятым стандартам качества, основными требованиями, предъявляемыми к коже специального назначения, являются: износостойкость, защита от повышенных и пониженных температур, защита от воды, кислот и щелочей, нефтепродуктов, от вредных биологических факторов и т.д.

Повышенная влажность воздуха и осадки значительно снижают теплозащитные, гигиенические и эстетические свойства изделий из кожи. Во влажной одежде или обуви человек чувствует полный дискомфорт, создается благоприятная среда для развития грибковых заболеваний. Отсюда и вытекает постоянный поиск решения задач по созданию новых инновационных технологий по производству кож специального назначения для работников НГК с улучшенными гигиеническими свойствами.

Под гигиеническими свойствами кожи подразумевается ее водоотталкивающая способность,

паропроницаемость, гигроскопичность, влагоотдача и микробиологические свойства.

Организм человека в процессе жизнедеятельности непрерывно выделяет пары воды и газа. Это явление называется неосутимой перспирацией, или кожным дыханием. Работники предприятий НГК более остро и часто ощущают на себе это явление, в связи с чрезвычайно тяжелыми и экстремальными условиями труда.

Пот, как и кожа человека, имеет кислую реакцию, но в процессе разложения под действием бактерий приобретает слабощелочную среду (рН 5,2-7,5).

Потовыделения адсорбируются материалом обуви или одежды. Их жидкая фаза частично испаряется, а твердая, представляющая собой различные соли, витамины и другие вещества, отлагается на поверхности деталей или в их толще. Значительная часть этих веществ является питательной средой для бактерий, что вызывает микробиологическую деструкцию материалов.

Старение и разрушение материалов под действием биологических агентов (бактерий) называется биохимической коррозией. Наилучшие условия для бактерий создаются при температуре более 25 °С и относительной влажности более 80 %. Воздействие микроорганизмов, как правило, ухудшает внешний вид изделия (появляются пятна, изменяется цвет), механические свойства материалов (повышается жесткость, уменьшается показатель прочности, удлинения), а также усиленно выделяются токсичные продукты деструкции, и создается благоприятная среда для развития грибковых заболеваний.

На сегодняшний день остро стоит проблема возникновения и развития микроорганизмов в специальной одежде и обуви работников НГК. Исследователи многих стран изучают и

разрабатывают методы борьбы с грибковыми инфекциями, возникающими во влажном пространстве одежды или обуви.

Гидрофобизация кожи, т.е. придание поверхности кожи водоотталкивающих свойств, на сегодняшний день является актуальной проблемой легкой промышленности. Это связано как с появлением новых гидрофобизаторов и методов обработки поверхностей высокомолекулярных материалов, так и с повышением требований к уровню гидрофобности кожи.

Паропроницаемость – это способность паров воды, проходить через единицу площади образца кожи за единицу времени.

Серьезным недостатком кожи является чувствительность к влаге. Кожа поглощает влагу из воздуха, даже при низкой влажности, что может привести к растяжению кожи. Внутренняя поверхность кожи верха обуви впитывает влагу стопы. Эта влага диффундирует сквозь кожу с большой скоростью, как если бы она извлекалась капиллярными силами. Были предложены различные методы получения гидрофобных кож [1]. Большинство из этих методов основано на пропитке кожи жировыми веществами. Это мешает проникновению воды через поры кожи, но не сильно замедляет капиллярное движение вдоль волокон. Такие образцы кож являются водосопротивляющимися, но ни в коем случае не водопроницаемыми, и тем более имеют низкие показатели паропроницаемости.

Одним из перспективных направлений в науке 20 века стало бурное развитие наночастиц металлов. Наносеребро или коллоидное серебро представляет собой жидкий раствор (суспензию) из микроскопических частиц серебра.

Наносеребро - один из самых универсальных антибактериальных препаратов широкого спектра действия. Спектр его действия распространяется на 650 видов бактерий, тогда как известные антибиотики активны лишь против 5-10 видов бактерий. Противомикробное действие препарата обусловлено способностью ионов серебра блокировать сульфгидрильные группы ферментных систем микроорганизмов. Ионы серебра, взаимодействуя с молекулами ДНК, вызывают нарушение их функций, что приводит к угнетению роста микроорганизмов. Ни один известный микроорганизм не способен выжить в присутствии даже минимальных концентраций серебра, особенно в коллоидном состоянии.

В последние годы широко используются электрофизические методы обработки кожевенного сырья и полуфабриката, позволяющие существенно изменить качественные характеристики готовой кожи. Одним из наиболее перспективных методов обработки кожевенных материалов является обработка «холодной» плазмой [2-5]. Известно, что «холодная» плазма позволяет увеличить прочностные, декоративные и эксплуатационные показатели капиллярно-пористых материалов [6-9].

Объектом исследования послужил кожевенный полуфабрикат из шкур овчины. Работа

проводилась в 2 этапа. На первом этапе осуществлялась пропитка краста (крашенный полуфабрикат) в водном растворе наночастиц серебра с концентрацией 0,01% в течение 2 ч., после чего образцы были высушены. Далее образцы подвергались воздействию (имитация опытной носки изделия) в течение 24 часов (день – носка, ночь – оставались в обуви).

Метод исследования: стандартный метод исследования чувствительности микроорганизмов к действию антибиотиков и антисептиков на твердых питательных средах (диффузионный метод бумажных дисков) в модификации. Метод основан на диффузии антисептика в толщу агара и образовании так называемых зон ингибиции.

Микробиологическое исследование проходило следующим образом: в чашки Петри со стерильной плотной питательной средой МПА (мясо-пептонный агар) размещались образцы кож, без доступа воздуха (герметизация вазелином).

Результаты исследования представлены на рисунках 1 и 2.

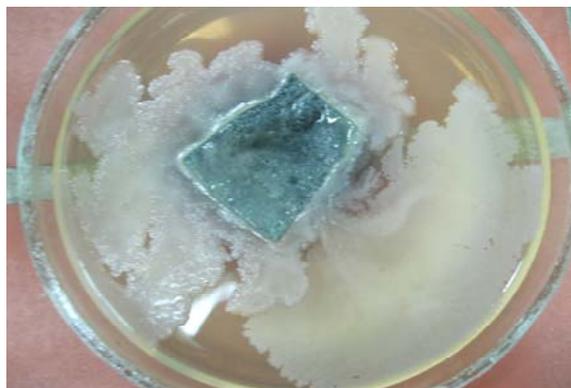


Рис. 1 – Контрольный образец

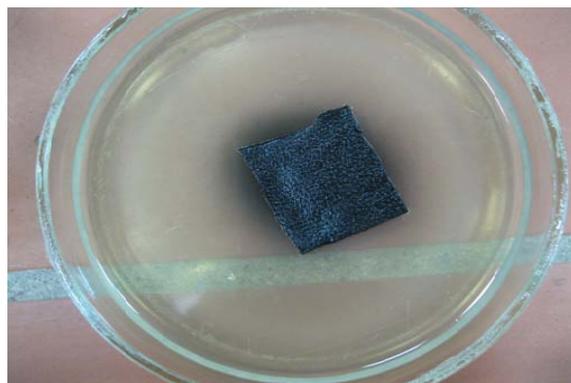


Рис. 2 – Опытный образец, пропитанный наночастицами серебра (0,01%)

На контрольном образце наблюдается сильное зарастание колоний микроорганизмов. Имеется сильный запах продуктов жизнедеятельности микроорганизмов.

На опытном образце - полное отсутствие роста и запахов.

Таким образом, можно утверждать, что коллоидный раствор серебра является мощным антисептиком, который можно использовать для производства кожи специального назначения для работников НГК.

На втором этапе исследований, готовую кожу, после отделочных операций, подвергали воздействию «холодной» плазмы в течение 5 мин. Параметры плазмы: мощность разряда 2,5 кВт, давление в камере 26,6 Па. В качестве плазмообразующего газа использовали смесь инертного газа (аргон) и углеводородных газов (пропан/бутан) в соотношении 70:30. Расход газа 0,04 г/с.

Таблица 1 - Показатели качества готовых кож до и после воздействия «холодной» плазмы

Наименование показателя	ГОСТ 1875-83 «Кожа для одежды и головных уборов»	До обработки	После обработки
Предел прочности при растяжении МПа, не менее	1,4-1,5	0,74	0,92
Удлинение при напряжении 10 МПа по коже, %	30-50	38	47
Паропроницаемость водяных паров, г/м ²	не норм.	487	779
Время впитывания капли воды поверхностью, сек	не норм.	3561	6134
Краевой угол смачивания, $\theta, ^\circ$	не норм.	87	107

При обработке кожевенных материалов в «холодной» плазме ВЧ-разряда происходит активация поверхности, перераспределение пористости, а также повышение упорядоченности надмолекулярных структур коллагена, что обеспечивает высокие физико-механические и гигиенические свойства обрабатываемого материала.

После обработки образцов в потоке «холодной» плазмы прочность на разрыв готовых кож увеличивается на 24 %, относительное удлинение на 20 %. Также образцы, обработанные плазмой, обладают достаточно хорошей устойчивостью к сухому и мокрому трению, многократному изгибу. Гигиенические свойства также увеличиваются за счет

образования более развитой системы пор и капилляров.

Водоотталкивающие свойства кож обработанных «холодной» плазмой увеличиваются примерно в 2 раза, относительного контрольного образца. Увеличивается и краевой угол смачивания поверхности на 23 %. Данный эффект можно объяснить следующим образом. Под действием «холодной» плазмы и при взаимодействии углеводородного газа с ионами плазмы происходит разрушение молекул углеводорода с образованием атомов и ионов углерода, а также этильных и метильных радикалов. Поток частиц плазмы осуществляет формирование активных центров на поверхности, осаждение и фиксацию углерода на поверхности кожевенного материала, создавая при этом гидрофобный слой.

Проведена работа по исследованию зависимости времени впитывания капли воды поверхностью кож от времени ее эксплуатации. Под эксплуатацией в данном случае понимается опытная носка. Исследование проводилось в течение 70 суток. Образцы кож подвергались многократному изгибу на приборе ИКП-2 в течение 15 минут, что имитирует опытную носку изделия из данного вида кожи. Далее на кожу наносили капли воды, и фиксировали время впитывания.

Зависимость времени впитывания капли дистиллированной воды поверхностью кож от времени ее эксплуатации представлена ниже.

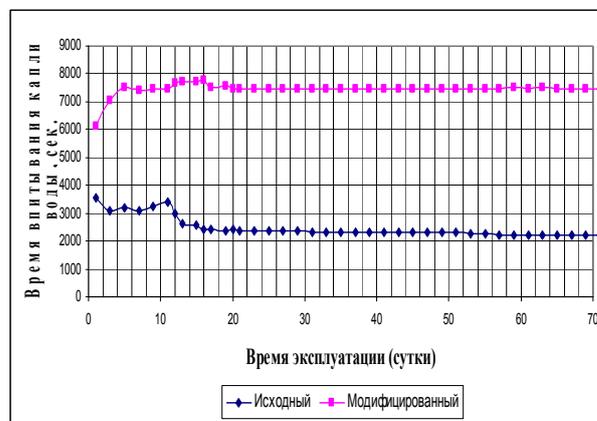


Рис. 3 - Зависимость времени впитывания капли дистиллированной воды поверхностью кож от времени ее эксплуатации

Из рисунка 3 видно, что исходные образцы кож со временем теряют свои водоотталкивающие свойства. Это становится заметно уже на третий день эксплуатации кожи. Однако, опытные образцы не только сохраняют свои гидрофобные свойства, но даже имеют тенденцию постепенного их увеличения.

С целью изучения влияния обработки «холодной» плазмой на микроструктуру кожной ткани были сделаны микрофотографии поперечного среза готовых кож. Микрофотографии были сделаны на растровом электронном микроскопе РЭМ Phenom. Получаемые при РЭМ изображения

представляют собой проекции или сечения пространственной структуры и несут первичную информацию о структуре.

Ниже представлены микроснимки поперечного среза кожи до и после обработки «холодной» плазмой.

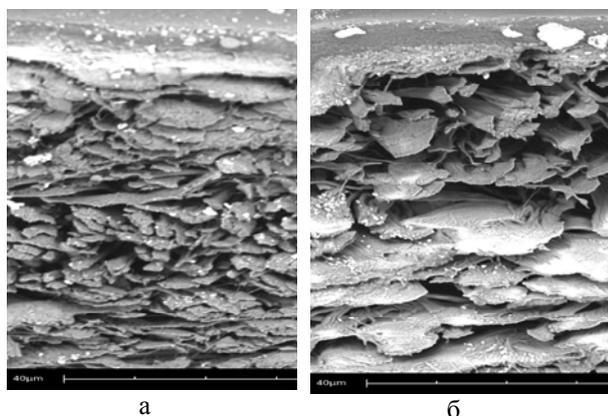


Рис. 4 - Микрофотографии поперечного среза кожи из шкур овчины, х3000: а) исходный образец; б) модифицированный образец

Из рисунка 4, видно что, плазменная обработка позволяет добиться разволокнения структуры дермы.

Благодаря достаточно высокой энергии рекомбинации аргона, обеспечивается эффективная модификация кожи, происходят конформационные изменения коллагена кожи. А углерод, образующийся при распаде углеводородного газа в среде «холодной» плазмы, осажается и одновременно фиксируется на поверхности кожи, создавая при этом гидрофобный слой.

Литература

1. Химия коллоидных и аморфных веществ, У.Льюис, Л.Скуайрс, Дж.Брутон, 1948, Гос.изд-во иностр.литературы, Москва перевод с англ. Н.И.Никурашиной под ред.проф.С.А.Гликмана, 534 с.

2. Г.Н.Кулевцов, Л.Р.Джанбекова, И.Ш.Абдуллин, В.С.Желтухин, И.В.Красина, Э.Ф.Вознесенский / Повышение эффективности использования сырья, полуфабриката, отходов и вспомогательных материалов кожевенного производства с применением низкотемпературной плазмы: монография / Г.Н.Кулевцов [и др.]. – Казань : Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 260 с.

3. Фахрутдинова Г.Р. Исследование изменения структуры натуральной кожи модифицированной низкотемпературной плазмой / Г.Р. Фахрутдинова, И.Ш. Абдуллин, Е.А. Давыдов // Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы текстильной и легкой промышленности». Тезисы докладов. – Москва, 2008. – С.110.

4. Абдуллин И.Ш. Исследование влияния потока высокочастотной плазмы на подготовительные и отделочные процессы производства натуральной кожи / И.Ш. Абдуллин, Л.Ю. Махоткина, Г.Р. Фахрутдинова, Г.И. Гарипова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2003. – №2. – С.86-90.

5. Абдуллин И.Ш. Высокочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов. Теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, Л.Н. Абуталипова, В.С. Желтухин, И.В. Красина – Казань: Издательство Казанского университета, 2004. – 428 с.

6. Калимуллина Г.Р. Влияние плазменной модификации на создание гидрофобной поверхности кожи / Г.Н.Кулевцов, Г.Р.Калимуллина, Р.Р.Мингалиев // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – №14. – С.48-50.

7. Николаенко Г.Р. Исследование влияния ВЧ-плазменной модификации на гигиенические свойства кожи / Г.Р.Николаенко, Г.Н.Кулевцов, П.А.Андреев // Кожевенно-обувная промышленность. – 2012. - №4. – С.29-30

8. Красина И.В. Модификация кожи для низа обуви с помощью неравновесной низкотемпературной плазмы / Вестник Казан. технол. ун-та. - 2003. - №2. - С.77-82.

9. 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 Казан. технол. ун-та. - 2005. - № 2. - С. 265-269.

© Г. Р. Николаенко – асп. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, gkcalimullina@gmail.com; Г. Н. Кулевцов – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, gkulevtsov@rambler.ru; С. Н. Степин - д-р хим.наук, проф., зав. каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ, stepin@kstu.ru; Е. Н. Семенова – к.т.н., доцент каф. промышленной биотехнологии КНИТУ, semenovalena@mail.ru; А. В. Шестов – к.э.н., доц. каф. менеджмента и предпринимательства МГУТУ им. К.Г.Разумовского; Р. Р. Мингалиева - асп. каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ.