

О. Н. Кузьмина, Л. М. Хайдарова, М. М. Гребенщикова

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ КОЖЕВЕННОГО МАТЕРИАЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

Ключевые слова: плазменная модификация, ортопедическая кожа, плазменная конденсация, прочностные характеристики.

Проведено нанесение плазменных конденсатов металлов IV группы на поверхность натуральной ортопедической кожи в атмосфере азота. Исследовано изменение некоторых характеристик кожевенного материала в зависимости от вида обработки и режима нанесения покрытия. Установлено, что плазменная модификация влияет на прочностные свойства натуральной кожи.

Keywords: plasma modification, orthopedic leather, plasma condensation strength characteristics.

Plasma condensate layers were applied on the surface of the orthopedic leather. The changes of leather material, depending on the type of processing regime and the coating were investigated. It was established that the mechanical properties of leather depends on the plasma modification.

Измерение пористости, прочности при растяжении и удлинение готовой кожи проводят на кожевном производстве с целью изучения основных, важнейших характеристик получаемого материала [1]. Также проводят изучение теплопроводности, мягкости, влагопроницаемости, воздухопроницаемости, устойчивости к многократным изгибам.

Актуальной задачей для кожевного производства является повышение качества изделий, за счет внедрения новейших технологий производства или усовершенствования имеющихся.

Традиционные методы не позволяют комплексно улучшить характеристики кожевенных материалов и имеют ряд недостатков, важнейшими из которых являются высокое потребление сырьевых и энергетических ресурсов, загрязнение окружающей среды, а так же неспособность удовлетворять все возрастающие запросы потребителей.

В связи с этим в данном исследовании использованы плазменные методы модификации кожевенного материала.

Плазменная обработка включает целый ряд процессов, приводящих к изменению не только физико-механических и физических свойств волокон дермы, но и структуры поверхностных и глубинных слоев высокомолекулярных материалов [2]. Ее применение позволяет при подготовке и отделке кожи сохранять ценнейшие качества материала.

Целью работы являлось исследование изменения прочностных характеристик кожевенного материала в зависимости от вида и параметров плазменной модификации. Основным объектом исследования в работе являлись образцы кожи хромового дубления по ГОСТ 3674-74 (Кожа хромовая для протезов и деталей музыкальных инструментов). Режимы модификации представлены в таблице 1.

Нанесение покрытия на первый образец проходило при наибольшем времени, что позволяет предположить, что на нем слой плазменных конденсатов наибольший. Образец 5 предварительно, до нанесения плазменных

конденсатов, обработан в ВЧЕ-плазме пониженного разряда в гидрофильном режиме.

Таблица 1 – Режимы и виды плазменной модификации образцов

Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
U = 0 В; $\tau = 180$ с; I = 55 А; $p = 1 \div 2 \times 10^{-6}$ мм. рт.ст.; Режим нанесения импульсн. 30 с X 6	U = 0 В; $\tau = 120$ с; I = 55 А; $p = 1 \div 2 \times 10^{-3}$ мм.рт.ст	Аргон 100%; U = 3 кВ; $\tau = 180$ с; I = 0,5 А; Режим гидрофильный	Режим по O ₂	1. Режим по O ₃ 2.Режим по O ₂

Кожа имеет развитую внутреннюю поверхность, сформированную порами различных размеров и формы (закрытыми, тупиковыми, сквозными и петлеобразными). Пористость кожи влияет на разделение и уплотнение волокнистой структуры кожи, а также физико-механические характеристики. Для установления влияния различных комбинаций режимов и обработок на пористость проведено исследование пористости натуральной кожи пикнометрическим методом. Результаты представлены на рисунке 1.

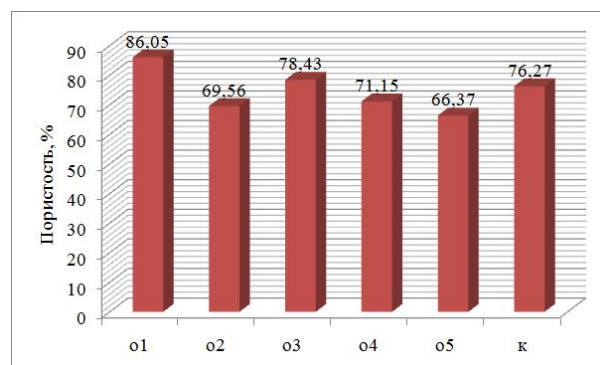


Рис. 1 – Пористость образцов

Из рисунка 1 видно, что наибольшим объемом пор обладает образец кожа с покрытием (Hf+Ti) N на обеих сторонах, а наименьшей –

образец, обработанный перед нанесением покрытия на лицевую сторону (Hf+Ti) N в ВЧЕ-плазме пониженного разряда.

Плазменная конденсация мало влияет на истинный объем пор кожного материала, однако условия в вакуумной камере (пониженное давление и высокая температура) подсушивают волокна кожи.

Размер пор и их распределение в коже на различных стадиях технологической обработки способствуют правильной корректировке режимов технологических процессов для получения кожи с заданными свойствами.

По данным порометрического исследования проведен расчет средней поры образцов, результаты представлены на рисунке 2.

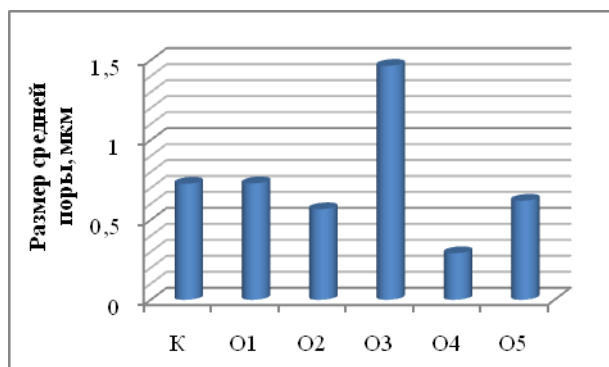


Рис. 2 – Распределение размера средней поры по образцам

Установлено, что контрольный образец имеет большое количество пор с размером 0,65 мкм, т.к. через них прошел больший процент потока.

Образец, модифицированный в гидрофильном режиме ВЧЕ разряда, имеет наибольшее количество пор диаметром 1,6 – 2,2 мкм. Это подтверждает предыдущие исследования по влиянию ВЧЕ разряда на объемно-пористое тело [3,4]. При обработке натуральной кожи в плазме ВЧЕ-разряда под воздействием процессов объемной модификации происходит разделение и общее упорядочение структуры, что ведет к увеличению пор среднего размера. Эти данные соотносятся с результатами исследования объема пор пикнометрически (рис. 1).

Результат порометрии образца, модифицированного ВЧЕ-разрядом и с покрытием из нитрида титана на поверхности, мало отличается от контрольного, однако существенно отличается от результатов порометрии кожных образцов с нитридтитановым покрытием, но без ВЧЕ обработки. Это может быть связано с тем, что в процессе нанесения покрытий методом КИБ происходит подсушивание образцов, часть пор закрывается осаждаемым покрытием. Этот эффект частично нивелируется предварительной ВЧЕ обработкой, которая, как подтверждает данное исследование, увеличивает средний размер пор.

Физико-механические испытания являются одной из форм определения и измерения показателей качества, характеризующих целевое

назначение, надежность кожи, долговечность, прочность, термостойкость, гигиенические и другие свойства. Пределом прочности при растяжении называется нагрузка при разрыве кожи, приходящаяся на единицу площади поперечного сечения образца. Предел прочности при растяжении кожи зависит от вида деформации пучков и их прочности.

Результаты представлены на рис. 3, 4.

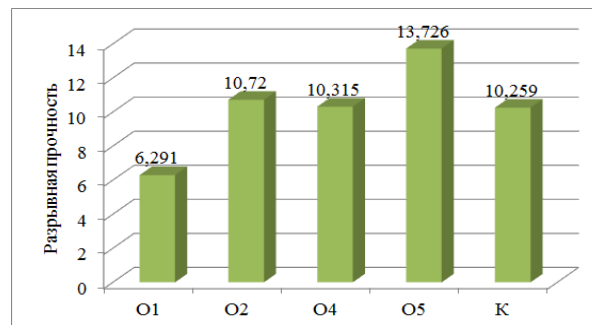


Рис. 3 - Результаты определения разрывной прочности

Как видно из рисунка 3 наибольшее структурирование имеет образец, прошедший ВЧЕ-обработку, он наиболее прочный.

Показатель жесткости кожи характеризуют ее способность оказывать сопротивление растягивающему усилию, приложенному к образцу

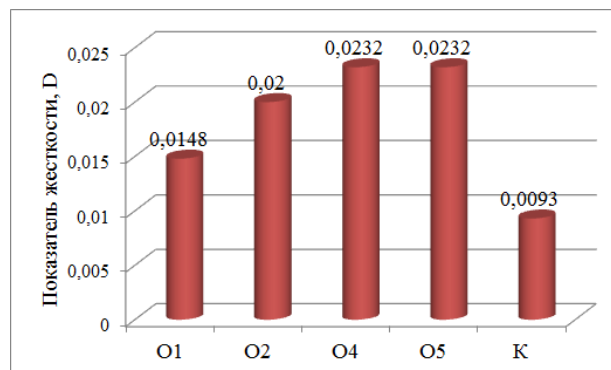


Рис. 4 - Результаты расчета показателя жесткости

Как видно из рисунка 4, наибольший показатель жесткости имеют образцы O4 и O5. Показатель жесткости связан с прочностью, и в первую очередь зависит от условий модификации.

Важным показателем оценки степени дубления и качества кожи является температура сваривания. Эта температура фиксируется, когда кожа при нагревании в воде резко изменяет свою конфигурацию вследствие сваривания коллагена. Дубление, кроме повышения температуры сваривания, уменьшает усадку кожи при сушке и степень набухания в воде, увеличивает пористость, гибкость, упругость, стойкость к воздействию химических реагентов, бактерий и ферментов.

Для определения температуры сваривания дополнительно промывали образцы кожи дистиллированной водой, затем проводили сушку при комнатной температуре. После сушки

определили температуру сваривания и сравнивали образцы. Промывка проводилась с целью удаления несвязанных дубящих веществ дистиллированной водой, удаления солей кальция и продуктов распада белков, и установления возможного влияния предварительной промывки на температуру сваривания.

Установлено, что у большей части промытых образцов температура сваривания увеличивается, не зависимо от вида плазменной обработки. Однако изменение температуры сваривания на 2-3 градуса может находиться в пределах ошибки. Наибольшую температуру сваривания имеет образец из кожи козлы с покрытием из нитрида титана на лицевой стороне, а наименьшую - образцы кожи овчины с покрытием на обеих сторонах и из кожи козлы с покрытием из нитрида титана и предварительной ВЧЕ-обработкой.

Кожа, прошедшая ВЧЕ-плазменную модификацию, имеет высокую температуру сваривания. Это не соотносится с результатами предыдущих исследований, в которых установлено, что ВЧЕ-плазменная модификация в гидрофильном режиме понижает температуру сваривания вследствие разделения структуры дермы [5].

Провели определение в кожевенных образцах содержания хрома и золы.

Все образцы соответствуют ГОСТ 3674-74, т.е. плазменная обработка не оказывает влияния на содержание хрома в коже.

Провели исследование устойчивости покрытий к сухому и мокрому трению на приборе МТ 198 (типа ПОМ).

Для проведения эксперимента по определению устойчивости к истиранию, подготовленную ткань хлопковую белого цвета по ГОСТ 28093-89, смочили дистиллированной водой, отжимали и сразу же использовали для испытания. После проведенного испытания кусок хлопчатобумажной ткани (или хлопковой белой ткани) высушили на воздухе в нормальных климатических условиях. Результаты испытания оценивали визуально в сравнении с контрольным образцом.

Установлено, что наименьшая истираемость (т.е. покрытие наиболее устойчиво), у образца с покрытием, нанесенным на модифицированную в ВЧЕ-разряде поверхность натуральной кожи. ВЧЕ-модификация в гидрофильном режиме способствует разволокнению структуры, площадь поверхности соприкосновения кожи и покрытия увеличивается.

Наибольшая истираемость у образца кожи из шкур козлы с покрытием (Hf+Ti) N на обеих сторонах без ВЧЕ-плазменной обработки. Это может быть связано с наибольшим временем нанесения покрытия на поверхность кожи, т.е. с наибольшей его толщиной.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о взаимосвязи прочности и пористости материала. Так, видно, что у образца О1 наибольший объем пор, а разрывная прочность наименьшая, а образец О5 наименее пористый, в то время как показатель прочности на самом высоком уровне. Показатель пористости контрольного образца достаточно высокий, а разрывная прочность имеет сравнительно низкое значение. Эта закономерность связана с тем, что с увеличением пористости уменьшаются структурные связи в толще дермы.

Некоторые отклонения от этой закономерности связаны воздействием плазменной модификации на образцы. В связи с этим в дальнейшем необходимо варьировать режимы модификации так, чтобы при достаточно хорошем уровне пористости, что важно для сохранения ее гигиенических свойств, показатель прочности кожи также был достаточно высок.

Литература

1. Афанасьев Р.Я. Справочник кожевника (сырье и материалы) / Р.Я. Афанасьева.-М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984.- 384 с., ил.
2. Гребенщикова М.М. Разработка рекомендаций по промышленному применению плазменных технологий для изготовления кожевенного материала и изделий повышенной биологической безопасности ортопедического и медицинского назначения/ М.М. Гребенщикова // Вестник Казанского технологического университета. Федер. агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. - Казань: КГТУ- 2012.- №13
3. Низкотемпературная плазма как инструмент гидрофобизации кожевенных материалов Кожевенно-обувная промышленность, №3, 2008, С. 28-29. Фахрутдинова Г.Р., Давыдов Е.А.
4. Вознесенский Э.Ф. Влияние плазменной обработки на качество проведения процессов выработки натуральной кожи/ Э.Ф. Вознесенский [и др] // Вестник Казанского технологического университета.-№2 (часть II).- 2005.- С.269-273.
5. 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.

© О. Н. Кузьмина - бакалавр каф. ПНТБМ КНИТУ; Л. М. Хайдарова - канд. техн. наук, дир. ООО «Пуно»; М. М. Гребенщикова - канд. техн. наук, доц. каф. ПНТБМ КНИТУ, grebenschikova.marina@yandex.ru.

© O. N. Kuzmina – baccalaureate KNRTU; L. M. Khaidarova - the director, Runes; M. M. Grebenshchikova - associate professor KNRTU, grebenschikova.marina@yandex.ru.