

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 $10 + 15\%$ кВт, мощность, выделяемая на нагрузке до $4 + 15\%$ 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 додубливания 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 дублирования и отбеливания с применением ННТП показана в таблице 1. Таблица 1 - Технологический процесс дублирования 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. Межплоскостное расстояние, нм-1 Рис. 3 – Дифрактограмма волосяного покрова меховой овчины, прошедшего отбеливание, контрольный образец Межплоскостное расстояние, нм-1 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 острого волоса полуфабриката меховой овчины, контрольный образец ($\times 1500$) Рис. 6 – Микрофотографии острого 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 единовременном 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/дм³. 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 дубление 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. Хромополь HR – 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. $NH_4OH(25\%)$ – 1 г/дм ³ . Доводим рН = 6,5	5
Крашение.	Продолжительность – 4 ч, Ж.К. – 10.	

Температура = 40 °C. Аммиак 25% - 1 г/дм³ Бикарбонат – 1,0 г/дм³- через 30 мин. Инвадерм LN – 0,5 г/дм³. Селлаехтбраун Н – 1,0 г/дм³- через 3 ч. Муравьиная кислота – 1,0 г/дм³- через 30 мин. Муравьиная кислота – 2,0 г/дм³ до pH 4,0 6 Повышение выбираемости красителя из раствора на 10%. Равномерность окраски кожаной ткани полуфабриката. 7 Окончательная отделка готового полуфабриката по типовой технологии. Микрофотографии поверхности кожаной ткани шубной овчины (×500) показывают, что благодаря ННТП удастся избежать склеивания коллагеновых волокон за счет интенсификации процесса диффузии СТА вглубь кожаной ткани, рис. 7. Кожаная 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 кожаной ткани шубной овчины (×500) после процесса дубления: а) процесс дубления по типовой технологии с применением солей хрома; б) процесс дубления с применением титанового дубителя СТА и ННТП пониженного давления (ж.к.=10; концентрация СТА 35 г/дм³; температура раствора 20°C; pH_{нач}=1,1; pH_{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 7 мин) 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 кожаной ткани в процессе крашения, а показатель прокраса кожаной 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 ННТП 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 био-коррозионной стойкости и получению готовых изделий с улучшенными

потребительскими характеристиками. Межплоскостное расстояние, Å а) Межплоскостное расстояние, Å 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 ННТП 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; Wp=1,7кВт; GAr=0,04 г/с; продолжительность обработки – 7мин) Данные электронной микроскопии доказали, что ННТП 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 атмосферу 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.