

Введение Поскольку получение мехового полуфабриката конкурентоспособного на мировом рынке, на базе традиционных технологий невозможно, то для разработки технологий отделочных процессов и операций рассматривалось применение электрофизических методов в частности воздействие ВЧ плазмы пониженного давления. Многообразие существующих форм плазменных разрядов (тлеющий, ВЧЕ, ВЧИ, дуговой и т.д.) обеспечивает данному способу обработки широту и разнонаправленность применения. Анализ видов плазменных разрядов показал перспективность применения некоторых форм для обработки мехового полуфабриката, с целью формирования у него комплекса новых уникальных характеристик для обеспечения его конкурентоспособности на мировом рынке [1]. При выборе формы разряда исходили из механизма его воздействия на материал и комплекса искомых характеристик. Обзор методов применяемых для обработки кожи и меха показал перспективность применения ВЧ плазмы пониженного давления на различных стадиях производства с целью повышения эффективности процессов и качества готовой продукции. При этом целесообразным является исследование влияния ВЧ плазмы пониженного давления на меховой полуфабрикат на стадии финишной отделки, что значительно облегчит проведение технологического процесса. Экспериментальная часть Для обработки в качестве плазмообразующего газа использовали аргон, кислород, азот, пропан. Входные параметры плазменной установки изменяли в следующих пределах: давление в рабочей камере (P) 26,6 Па, расход плазмообразующего газа (G) 0,04г/с, мощность разряда (Wp) от 0,4 до 2,2 кВт, время обработки (τ) от 3 до 7 мин.. Оптимальные параметры обработки определялись с помощью пакета программ STATISTICA 6.0. Учитывая сложность структурной организации белков, образующих меховой материал, первоначально в качестве объектов применялись упрощенные модельные материалы (глицин - аминокислотная кислота, желатин - продукт частичной деструкции коллагена), поскольку их использование, упростит понимание химизма процессов плазменной модификации и обеспечит наибольшую их наглядность. Для проведения экспериментов использовались образцы желатиновых пленок, которые заранее отливались при одинаковых условиях. Результаты и их обсуждение Исследования проводили последовательно, по мере повышения сложности структурной организации модели. Выбор данных модельных материалов не является случайным и объясняется следующими причинами. Основой химических свойств белков является их первичная структура, состоящая из аминокислотных остатков. Анализ аминокислотного состава белков, образующих меховой материал показал, наличие в них большого количества глицина, поэтому данная аминокислота выбрана в качестве модели. На первом этапе исследований в качестве плазмообразующего выбран инертный газ - аргон. Сравнение ИК-спектров образцов глицина, контрольного и обработанного

аргоновой плазмой и показало, что изменений химического состава под воздействием плазмы не происходит, независимо от режима обработки. Незначительные смещения полос поглощения опытных образцов по сравнению с контрольным объясняется изменением дипольного момента аминокислоты под воздействием электромагнитного поля. Поэтому ими можно пренебречь. На основании полученных результатов можно заключить, что плазменная обработка в среде аргона не приводит к изменению химического состава аминокислот составляющих белки кожной ткани. Поскольку аминокислоты являются исходным материалом для формирования первичной структуры белков и не учитывают значительного числа физических взаимодействий, возникающих на уровне первичной, вторичной и третичной белковых структур (представляющих особый интерес для исследования), то на следующем этапе работы рассматривали более сложную модель коллагена - желатин, который представляет собой полидисперсную смесь низкомолекулярных полипептидов коллагена. Желатиновые пленки подвергали ВЧ плазменной обработке в среде различных плазмообразующих газов, после чего анализировали с применением ИК-спектроскопии (рис.1). Рис. 1 – ИК спектры желатиновых пленок: 1 – контрольный образец; 2 – образец, обработанный ВЧЕ плазмой пониженного давления в среде азота, 3 – образец, обработанный ВЧЕ плазмой пониженного давления в среде аргона, 4 – образец, обработанный ВЧЕ плазмой пониженного давления в среде пропана, 5 – образец, обработанный ВЧЕ плазмой пониженного давления в среде кислорода В ИК спектрах белков просматриваются несколько относительно сильных полос поглощения, которые, относятся к колебаниям пептидной группы $-CONH-$. В области поглощения $3600-2500\text{см}^{-1}$ также проявляются водородные связи, наличие которых приводит к сдвигу энергии пептидных колебаний, а также валентные колебания группы NH_2 и NH , которые склонны к образованию меж- и внутримолекулярных водородных связей, что способствует смещению полосы поглощения в низкочастотную область. Деформационные колебания NH_2 группы проявляют в области $900-650\text{ см}^{-1}$, где они также накладываются на полосы поглощения амидных компонент (амид V) смещенных в сторону высоких частот из-за наличия водородных связей. Кроме перечисленных областей поглощения на спектрах просматриваются пики еще несколько в нескольких диапазонах, представляющих интерес: $2400-2300\text{см}^{-1}$, в данном диапазоне проявляются карбоксилат ионы, соли аминов, а также валентные колебания группы $C^{\circ}N$, все перечисленные группировки имеют место быть в белковых структурах; $1000-1100\text{см}^{-1}$, 1550 см^{-1} указанные диапазоны характерны для поглощения карбоксильных и карбонильных составляющих. Во всех идентифицируемых нами спектрах присутствуют все описанные пики при 3300 , 3100 , $3000-2800$, 2300 см^{-1} , однако использование различных плазмообразующих газов меняет интенсивность полос поглощения. Исследования на модельных материалах (глицин, желатин) показали, что при

плазменной обработке в среде аргона изменений химического состава под воздействием плазмы не происходит. В случае обработки желатина кислородсодержащей плазмой [2], наблюдается увеличение содержания кислородсодержащих групп ($C=O$, $C-O-H$, $C-O-O-H$), что свидетельствует о химическом взаимодействии функциональных групп белка с ионами плазмообразующего газа. Установлено, что в образце, обработанном кислородсодержащей плазмой происходит усиление интенсивности пика в области $2300-2400\text{ см}^{-1}$, характерного для карбоксилат ионов. В свою очередь увеличение количества данных групп в материале вызывает увеличение количества реакций солеобразования между группами COO^- и NH_3^+ и как следствие к снижению количества содержания аминокрупп, что подтверждается данными ИК спектроскопии (уменьшением интенсивности пика в области $800-900\text{ см}^{-1}$, характеризующем аminosоставляющую). При использовании азота в качестве плазмообразующего газа, на первом этапе в результате частичной ионизации азота под воздействием электромагнитного поля, в рабочей зоне образуются реакционноспособные компоненты (ионы азота (N^+), атомарный азот (N) и нейтральные молекулы (N_2)), которые при взаимодействии с органическими веществами способны образовывать соединения типа NH_3 , после чего образовавшийся NH_3 , взаимодействует с карбоксилком с образованием первичного амида. Об образовании амида свидетельствует значительное увеличение пика в области $800-900\text{ см}^{-1}$, а также уменьшение интенсивности и изменение характера пиков в областях $2300-2400\text{ см}^{-1}$, 1400 см^{-1} , 1500 см^{-1} . В результате ряда процессов воздействующих на плазмообразующий газ (пропан) при обработке, происходит его распад на отдельные радикалы ($CH\cdot$, $CH_2\cdot$, $CH_3\cdot$), появление столь реакционноспособных группировок приводит к взаимодействию их с белком и увеличению содержания метильных групп в материале [3]. Данный факт подтверждается данными ИК спектроскопии, увеличением пика в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$ характерного для метильной группы. Снижение интенсивности пиков в областях характерных для карбоксилатионов и аminosоставляющих вызвано взаимодействием крайне активного радикала $CH_3\cdot$ с функциональными группами $COOH$ и NH_2 . Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что путем ВЧЕ плазмохимической модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ с применением активных газов наряду с конформационными изменениями структуры осуществляется их деликатная химическая модификация.