

Введение С развитием техники и технологии возрастает возможность регулировать такие свойства кожевенных материалов, как пластичность, упругость, прочность, износостойкость, изолирующая способность, газопаровладопроницаемость, капиллярность, пористость и многим другим за счет объемной и поверхностной модификации материалов. Все вместе означает, что современные требования к качеству кожевенных материалов предполагают высокую их атмосферо- и биокоррозионную стойкость[1], наряду с улучшенными эстетическими, потребительскими и эксплуатационными свойствами.

Большинство известных методов модификации кожевенных материалов и формирования их структуры обеспечивают ограниченный набор изменений свойств, в основном ограничивающийся поверхностью или приповерхностным слоем. Вот почему актуальной задачей является разработка методов модификации кожевенных материалов и формирования их структуры с достижением комплекса заданных свойств по всему объему. Постановка задачи Установлено [5,6,7], что ННТП модификация кожевенно-меховых материалов непосредственно перед крашением и отделочными операциями позволяет получать кожевенно-меховые материалы с заданными свойствами. Представляет большой интерес ННТП модификация кожи на преддубильных и дубильных стадиях техпроцесса с формированием наилучшей для каждого техпроцесса структуры кожевенных материалов. Благодаря данной технологии можно получить на выходе кожевенный материал, обладающий не только заранее заданным комплексом свойств, но и позволяющий получить готовую продукцию с улучшенными эксплуатационными, потребительскими и декоративными свойствами. Экспериментальная часть Схемы ВЧИ и ВЧЕ плазменных установок показаны на рис. 1, 2[3,4]. ВЧ генератор преобразует энергию тока промышленной частоты в энергию тока высокой частоты (13,56+10% МГц), имеет колебательную мощность от 0,1 до (10 + 15%) кВт. Рис. 1 -

Функциональная схема экспериментальной ВЧИ плазменной установки: 1 - сосуд с раствором; 2 - игольчатый клапан; 3 - механическая система откачки; 4 - система электроснабжения; 5 - система газоснабжения; 6 - система водоснабжения; 7 - генератор; 8 - система диагностики; 9 - рабочая камера; 10 - индуктор, 11 сетка с приводом Рис. 2 - 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 В качестве исследуемых материалов бралась кожа КРС, овчины, свинины и бычины на разных стадиях технологического процесса - от отмоки до дубления, мокро-соленого метода консервирования. ННТП модификация структуры и морфологии кожевенных материалов перед преддубильными и дубильными процессами позволяет интенсифицировать последующие техпроцессы, а в ряде случаев улучшить физико-механические свойства данных материалов. Доказано, что за

счет ННТП модификации сырья КРС и овчины перед отмокой можно добиться как значительного повышения показателей гидрофильности в I режиме ($W_p = 1,3$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $\tau = 3$ мин – для сырья КРС; $W_p = 1,3$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $\tau = 5$ мин – для сырья овчины; $W_p = 1,2$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $\tau = 5$ мин – для полуфабриката из сырья КРС и свиного), так и уменьшения гидрофильности во II режиме ($W_p = 1,8$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $\tau = 5$ мин – для сырья КРС и овчины, полуфабриката из сырья КРС; $W_p = 1,6$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $\tau = 5$ мин – для полуфабриката из свиного сырья. При этом в первом случае показатели структурированности материала снижаются, во втором же, напротив, повышаются. Таким образом, ННТП обработка кожевенных материалов перед отмокой в I режиме способствует интенсификации жидкостного процесса [1-2]. В шкурах содержится от 1 до 40% липидов [8], которые утяжеляют их и ухудшают свойства. Кожа, полученная из таких шкур, отличается низкой прочностью и рыхлостью, неравномерно окрашивается и характеризуется образованием розовых пятен после хромового дубления, а также низкой адгезией покрывной пленки к коже. Показано [2], что ННТП способствует удалению несвязанных жировых веществ из свиного голя и бычины. После ННТП модификации в бычине количество несвязанных жиров уменьшается на 46,2 %, в свином голе – на 60 %. Таким образом, за счет изменения морфологии структуры кожной ткани ННТП модификация позволяет значительно лучше регулировать содержание несвязанных жировых веществ в кожной ткани, чем методы, используемые в настоящее время в кожевенной промышленности. Установлено, что ННТП модификация голя также приводит к похожему эффекту, а именно – увеличению гидрофильности – за счет разделения волокон и развития пористости, что способствует интенсификации последующих жидкостных процессов [1-2]. Исследовался процесс обеззоливания голя в избыточном растворе сульфата аммония (40 % объемных), образующего хорошо растворимую двойную соль сульфата кальция и аммония $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$ при температуре 39- 40°C. В качестве показателя степени обеззоленности образцов использовалось растворопоглощение голя (Н, %). Доказано, что модификации ННТП в I режиме позволяет увеличивать растворопоглощение голя в 2 раза, одновременно сократив время процесса обеззоливания в 6 раз. Микрофотографии поперечных срезов голя КРС, модифицированного ННТП в I режиме ($W_p = 1,3$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G = 0,04$ г/с, $\tau = 3$ мин) (рис. 3) и необработанного, полученные методом сканирующей электронной микроскопии показывают, что обработка ННТП приводит к морфологическому изменению образцов. На рис (3.а) видно, что пучки коллагеновых волокон контрольного образца неравномерно распределены по площади среза, причем внутренняя структура пучков плотная (Зв) У образца, подвергнутого ННТП модификации (рис 3.б.) микроструктура более равномерная, хорошо различается расположение отдельных первичных волокон рис (3г.) Данные подтверждаются так же тем, что

пористость образца, модифицированного ННТП на 29,1% выше, нежели у контрольного, что доказывает гораздо более высокую степень разделения структуры дермы по сравнению с контрольным. Подобные же результаты – повышение гидрофильности, интенсификация последующего жидкостного процесса – достигаются при ННТП модификации полуфабриката «вет-блю» КРС промышленного производства. Об этом свидетельствуют исследования методом РЭМ микроструктуры полуфабриката «вет-блю» КРС, подвергнутого ННТП модификации в I режиме ($G = 0,04$ г/с, $P = 13,3$ Па, $\tau = 5$ мин, $W_p = 1,2$ кВт) и контрольного (рис. 4). а б в г Рис. 3 Микрофотографии поперечного среза голя КРС: а – контрольный образец, $\times 30$; б – опытный образец (I режим), $\times 30$; в – контрольный образец, $\times 500$; г – опытный образец, $\times 500$ (I режим) а б в г Рис. 4 - Микрофотографии поперечного среза образцов «вет-блю» КРС: а – контрольного, $\times 50$; б – опытного, $\times 50$; в – контрольного, $\times 300$; г – опытного, $\times 300$; д – контрольного, $\times 500$; е – опытного, $\times 500$ (I режим обработки: $G = 0,04$ г/с, $P = 13,3$ Па, $\tau = 5$ мин, $W_p = 1,2$ кВт) д е

Окончание рис. 4 Как видно из (рис. 4а) в контрольном образце вторичные волокна имеют неупорядоченное плотное переплетение с незначительными взаимными пустотами. Срезы отдельных вторичных волокон показывают закрытую первичную пористость (рис. 4.в, д). У образцов после ННТП модификации наблюдается упорядочение и разделение структуры, с уменьшением компактности переплетения элементов дермы (рис. 4 б, г, е). За счет этого на микрофотографиях (рис. 4е) четко просматривается характер взаимного переплетения вторичных волокон. Таким образом, доказано, что ННТП обработка дубленого полуфабриката в I режиме приводит к модификации волокнистой микроструктуры в сторону упорядочения ее микропористости и формировании мезопористости. Исследования надмолекулярной структуры «голя» и «краста» КРС [1] контрольных и опытных образцов, при использовании I режима ННТП модификации (рис. 5 б) показали, что ННТП обработка приводит к упорядочению как аморфной, так и кристаллической составляющей структуры. При этом в случае краста эффект более значителен. Таким образом, предложено три наиболее оптимальных технологических схемы выделки кожевенных материалов с применением ННТП модификации перед разными жидкостными процессами с целью их интенсификации путем гидрофобизации кожевенного материала [1-2] (табл. 1-2).

Рис. 5а - Дифрактограммы «голя» КРС, контрольный образец Рис. 5б - Дифрактограммы «голя» КРС, образец, обработанный в I режиме ($W_p = 1,3$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G = 0,04$ г/с, $\tau = 3$ мин) Рис. 6а - Дифрактограммы «краста» КРС, контрольный образец Рис. 6б - Дифрактограммы «краста» КРС, образец, обработанный в I режиме ($W_p = 1,2$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G = 0,04$ г/с, $\tau = 5$ мин)

Таблица 1 - Технологический процесс регулирования физико-механических свойств кожи из разных видов сырья на этапе отделочных процессов

Номер операции	Наименование операции	1 Кожевенное сырье	2 ВЧ
----------------	-----------------------	--------------------	------

плазменная модификация структуры сырья в режиме ($W_p = 1,3$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $\tau = 3$ мин для сырья КРС), в режиме ($W_p = 1,3$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $\tau = 5$ мин) для сырья овчины. Или в режиме: $W_p = 1,8$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $\tau = 5$ мин – для сырья КРС и овчины. 3 Традиционные отделочные процессы и операции: отмочно-зольные, пикелевание, дубление. 4 ВЧ плазменная модификация структуры кожной ткани в режиме ($W_p = 1,8$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $\tau = 5$ мин) для полуфабриката из сырья КРС, в режиме ($W_p = 1,6$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $\tau = 5$ мин для свиного полуфабриката), в режиме ($W_p = 1,2$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $\tau = 5$ мин) для полуфабриката овчины. 5 Последующие операции

Таблица 2 - Технологический процесс производства макропористой кожи с улучшенными физико-механическими и гигиеническими свойствами

Номер операции	Наименование операции
1	Кожевенное сырье
2	ВЧ плазменная модификация структуры сырья в режиме $W_p = 1,8$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $\tau = 5$ мин – для сырья КРС и овчины.
3	Традиционные отделочные процессы и операции: отмочно-зольные, пикелевание.
4	ВЧ плазменная модификация структуры кожной ткани $W_p = 2,0-2,3$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $\tau = 5-15$ мин – для любого голяя.
5	Дубление
6	ВЧ плазменная модификация структуры кожной ткани по варианту $W_p = 2,0-2,3$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $\tau = 5-15$ мин – для любого полуфабриката.
7	Последующие операции.

Полученный в результате внедрения в технологический процесс ННТП модификации кожевенный материал обладает улучшенными физико-механическими свойствами [2] (табл. 3, 4).

Таблица 3 - Физико-механические свойства хромового полуфабриката КРС

Наименование показателя	Значение показателя по ГОСТ 939-88	Контрольный образец	Опытный образец (I режим обработки)
Температура сваривания*, °C	не менее 107	108,0	117,0
Предел прочности при растяжении, МПа	не менее 15	16,5	34,0
Удлинение при напряжении 10 МПа, %	20-40	22	30
Средняя толщина образца, мм	-	4,5	6,13

*– согласно ТУ 17-06-150-88

Таблица 4 - Физико-механические свойства хромового полуфабриката овчины

Наименование показателя	Значение показателя по ГОСТ 939-88	Контрольный образец	Опытный образец (I режим обработки)
Температура сваривания*, °C	не менее 107	107	113,5
Предел прочности при растяжении, МПа	не менее 14,0	14,3	19,1
Удлинение при напряжении 10 МПа, %	20-40	35	43
Средняя толщина образца, мм	-	3,2	3,7

Изделия, изготовленные из полученных с помощью ННТП модификации кожевенных материалов, благодаря интенсификации техпроцесса, формирования структуры по всему объему образцов и улучшенным физико-механическим характеристикам обладают улучшенными потребительскими, эксплуатационными и эстетическими свойствами. Все вместе дает повышение атмосферо- био- коррозионной стойкости готовых изделий из кожевенных материалов. Выводы Таким образом, доказано, что ННТП модификации кожевенных материалов на преддубильных и дубильных стадиях

технологического процесса позволяет изменить в заданном направлении структуру и морфологию материалов по всему объему. В результате можно существенно интенсифицировать технологический процесс и получить готовое изделие с улучшенными потребительскими, эстетическими, эксплуатационными свойствами, физико-механическими характеристиками и повышенной атмосферо- био- коррозионной стойкостью.