

Измерение пористости, прочности при растяжении и удлинение готовой кожи проводят на кожевенном производстве с целью изучения основных, важнейших характеристик получаемого материала [1]. Также проводят изучение теплопроводности, мягкости, влагопроницаемости, воздухопроницаемости, устойчивости к многократным изгибам. Актуальной задачей для кожевенного 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	2	3	4	5
U	0 В	0 В	0 В	0 В	0 В
τ	180 с	120 с	180 с	180 с	30 с
I	55 А	55 А	0,5 А	55 А	55 А
p	$1 \div 2 \times 10^{-6}$ мм.рт.ст	$1 \div 2 \times 10^{-3}$ мм.рт.ст	100%	$1 \div 2 \times 10^{-6}$ мм.рт.ст	$1 \div 2 \times 10^{-3}$ мм.рт.ст
Газ	Аргон	О ₂	О ₂	Аргон	О ₂
Режим	по О ₂ 1.	по О ₂ 2.	по О ₂ 1.	по О ₂ 1.	гидрофильный

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)

И в ВЧЕ-плазме пониженного разряда. Плазменная конденсация мало влияет на истинный объем пор кожевенного 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 кожевенных 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 О4 и О5. 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 козчины с покрытием из нитрида титана на лицевой стороне, а наименьшую - образцы кожи овчины с покрытием на обеих сторонах и из кожи козчины 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 разволоknению структуры, площадь поверхности соприкосновения кожи и покрытия увеличивается. Наибольшая истираемость у образца кожи из шкур козчины 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 пламенной 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.