

Е. И. Мекешкина-Абдуллина, Г. Н. Кулевцов

# ФОРМИРОВАНИЕ ЭСТЕТИЧЕСКИХ, ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ, ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОЖЕВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ И КАК СЛЕДСТВИЕ ПОВЫШЕНИЕ ИХ АТМОСФЕРО-БИО-КОРРОЗИИ ЗА СЧЕТ ННТП МОДИФИКАЦИИ

*Ключевые слова:* корст со шлифованной и естественной лицевой поверхностью, модификация ННТП, потребительские свойства, атмосферо- биокоррозионная стойкость.

*Исследовано влияние ННТП модификации на потребительские, эстетические свойства готовых изделий из кожи. Установлено, что ННТП-модификация в ВЧЕ и ВЧИ-разрядах позволяет формировать потребительские, эксплуатационные и эстетические свойства изделий из кожи, а также на их атмосферо- биокоррозионную стойкость.*

*Keywords:* crust with ground and the natural front surface, low-pressure low-temperature modification, consumer characteristics, weather- and biocorrosion resistance.

*The effect of low-pressure low-temperature modifications on the consumer and aesthetic properties of the finished leather were investigated. Found that the low-pressure low-temperature modification in HFC and HFI discharge allows you to create consumer, operational and aesthetic properties of leather, as well as their weather- and biocorrosion resistance.*

## Введение

На сегодняшний день наличие богатого выбора обуви из искусственных материалов не снижает, а даже повышает спрос на обувь из натуральной кожи вследствие значительного превосходства последних над первыми в плане не только эстетических, но и потребительских и эксплуатационных свойств [1].

Тем не менее, в настоящее время идет активное вытеснение отечественных изделий из кожи импортными аналогами в связи с лучшим дизайном, внешним видом и лучшими эксплуатационными характеристиками.

Данная тенденция, приведшая к значительному уменьшению сегмента отечественных товаров на российском рынке, представляет угрозу как экономике, так и даже национальной безопасности страны, поскольку угрожает существованию отрасли в целом.

В связи с этим стратегически важной задачей представляется повышение эксплуатационных, потребительских и эстетических свойств изделий из отечественной кожи.

## Постановка задачи

Представляет интерес модификация ННТП кожи на стадии покрывного крашения и отделочных операций, позволяющая добиться не только улучшения эстетических, эксплуатационных и потребительских свойств готовых изделий, но также интенсифицировать процесс покрывного крашения кожи, а также повысить формоустойчивость готовой кожи, тем самым, придав готовой продукции заданные потребительские и эксплуатационные свойства.

## Экспериментальная часть

ННТП обработка производится на ВЧ плазменной установке в ВЧИ и ВЧЕ разрядах. ВЧ генератор преобразует энергию тока промышленной частоты в энергию тока высокой частоты ( $13,56 \pm 10\%$  МГц), имеет колебательную мощность от 0,1 до  $10 \pm 15\%$  кВт [2].

Схема ВЧИ плазменной установки показана на рис. 1[3].

Функциональная схема струйной ВЧЕ установки приведена на рис. 2 [4].

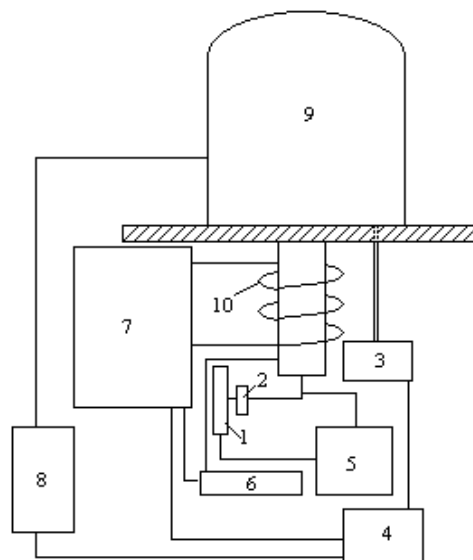


Рис. 1 – Функциональная схема экспериментальной ВЧИ плазменной установки: 1 - сосуд с раствором; 2- игольчатый клапан; 3- механическая система откачки; 4- система электроснабжения; 5- система газоснабжения; 6- система водоснабжения; 7- генератор; 8- система диагностики; 9- рабочая камера; 10– индуктор, 11 - сетка с приводом

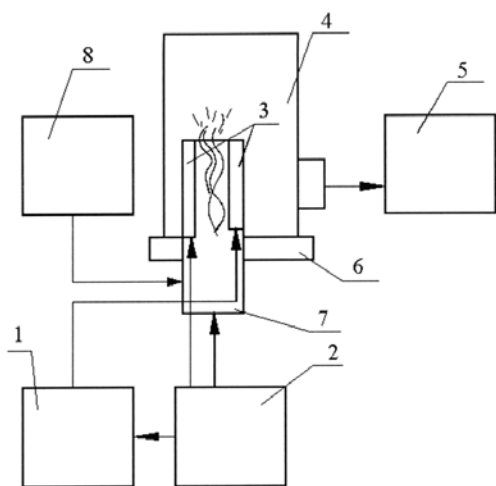


Рис. 2 - Функциональная схема ВЧЕ-плазменной установки. 1 – ВЧ-генератор, 2 – система водоснабжения, 3 – электроды, 4– вакуумная камера, 5 – система откачки, 6 – базовая плита вакуумной камеры, 7 – плазмотрон, 8 – система питания плазмотрона рабочим газом

Обработка ННТП кожи на стадии покрывного крашения позволяет не только интенсифицировать процесс, но и улучшить ее физико-механические свойства [1].

Разработанная технологическая схема (таблица 1) [1] с применением ВЧЕ разряда для модификации краста с естественной и шлифованной лицевой поверхностью на стадии покрывного крашения позволяет увеличить взаимное проникновение покрытие-кожа, существенно увеличить адгезию покрытия к коже (рис. 3-6) и тем самым улучшить потребительские и эстетические свойства готовых изделий и как следствие увеличить атмосферно-био-коррозионную их стойкость. Последнее достигается также за счет улучшения физико-механических характеристик кожи на стадии покрывного крашения с естественной и шлифованной лицевой поверхностью.

Таблица 1. Схемы покрывного крашения кожевенных материалов плотной и рыхлой структур с применением неравновесной низкотемпературной плазмы промышленности

| Номер операции | Наименование операции                                                                                                                                                                                |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1              | Традиционная технология производства краста плотной и рыхлой структур                                                                                                                                |
| 2              | Приготовление покрывной композиции (плазменная обработка пигментных концентратов в режиме: $G=0,04\text{г/с}$ , $P=26,6\text{Па}$ , $W_p=0,1\text{кВт}$ , $\tau=3\text{мин}$ , $f=13,56\text{МГц}$ ) |
| 3              | Традиционные отделочные процессы и операции                                                                                                                                                          |
| 4              | Плазменная обработка кожи рыхлой структуры с нанесенным покрытием                                                                                                                                    |
| 5              | кожа с естественной   кожа со шлифованной                                                                                                                                                            |

|                |                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                   |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                | лицевой поверхностью: $G=0,04\text{г/с}$ , $P=26,6\text{Па}$ , $W_p=1,3\text{кВт}$ , $\tau=7\text{мин}$ , $f=13,56\text{МГц}$                                                                        | лицевой поверхностью: $G=0,04\text{г/с}$ , $P=26,6\text{Па}$ , $W_p=1,3\text{кВт}$ , $\tau=9\text{мин}$ , $f=13,56\text{МГц}$                     |
| Номер операции | Наименование операции                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                   |
| 1              | Традиционная технология производства краста плотной и рыхлой структур                                                                                                                                |                                                                                                                                                   |
| 2              | Приготовление покрывной композиции (плазменная обработка пигментных концентратов в режиме: $G=0,04\text{г/с}$ , $P=26,6\text{Па}$ , $W_p=0,1\text{кВт}$ , $\tau=3\text{мин}$ , $f=13,56\text{МГц}$ ) |                                                                                                                                                   |
| 3              | Традиционные отделочные процессы и операции                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                   |
| 4              | Плазменная обработка кожи плотной структуры с нанесенным покрытием                                                                                                                                   |                                                                                                                                                   |
| 5              | кожа с естественной лицевой поверхностью: $G=0,04\text{г/с}$ ,                                                                                                                                       | кожа со шлифованной лицевой поверхностью: $G=0,04\text{г/с}$ , $P=26,6\text{Па}$ , $W_p=1,3\text{кВт}$ , $\tau=7\text{мин}$ , $f=13,56\text{МГц}$ |

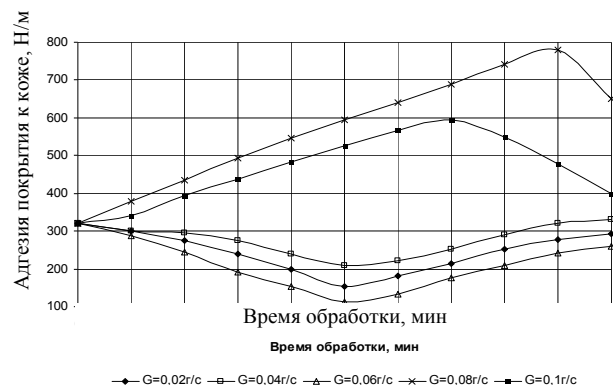


Рис. 3 - Зависимость адгезии покрытия к коже рыхлой структуры, при модификации краста с естественной лицевой поверхностью, от времени обработки и расхода плазмообразующего газа ( $f=13,56\text{МГц}$ ;  $W_p=2,1\text{кВт}$ ;  $P=26,6\text{Па}$ .)

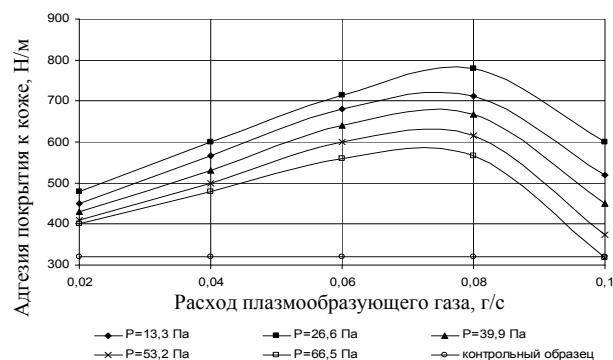
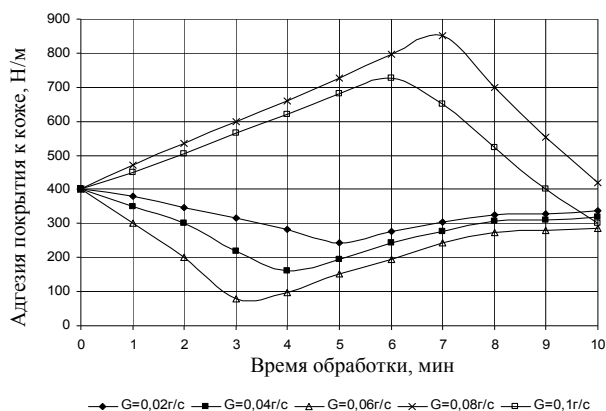
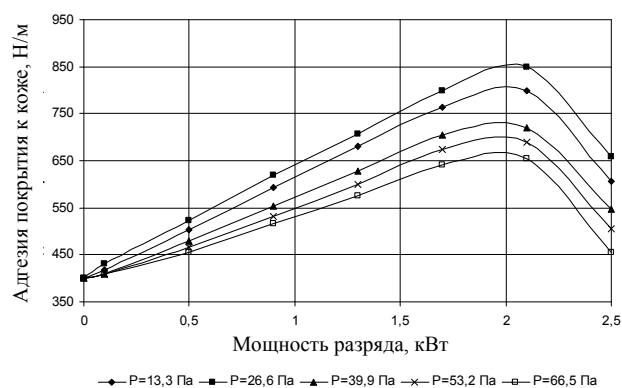


Рис. 4 - Зависимость адгезии покрытия к коже рыхлой структуры, при модификации краста с естественной лицевой поверхностью, от мощности разряда и давления в вакуумной камере ( $f=13,56\text{МГц}$ ;  $G=0,08\text{г/с}$ ;  $\tau=9\text{мин}$ .)



**Рис. 5** - Зависимость адгезии покрытия к коже рыхлой структуры, при модификации краста со шлифованной лицевой поверхностью, от времени обработки и мощности разряда ( $f=13,56\text{МГц}$ ;  $W_p=2,1\text{кВт}$ ;  $P=266\text{Па}$ ,  $G=0,04\text{г/с}$ )



**Рис. 6** - Зависимость адгезии покрытия к коже рыхлой структуры, при модификации краста со шлифованной лицевой поверхностью, от мощности разряда и давления в вакуумной камере ( $f=13,56\text{МГц}$ ;  $G=0,08\text{г/с}$ ;  $\tau=7\text{мин.}$ )

При одновременной модификации ННТП как самой кожи с естественной и шлифованной лицевой поверхностью, так и пигментных концентратов перед составлением покрывных композиций, применяемых при покрывном крашении кож, расход последних можно сократить от 1,4 до 7 раз, тем самым снизив нагрузку на окружающую среду.

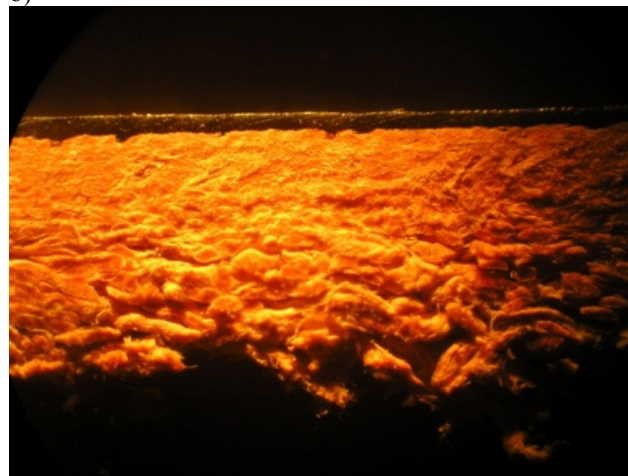
На рисунке 7 показаны микрофотографии среза системы покрытие-кожа, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO 50XVP компании Carl Zeiss (SEM с микрозондовым рентгеноспектральным анализом (X-ray electron probe analysis)). Покрывная композиция отливалась на стекле, а образованная свободная пленка накладывалась на поверхность краста со шлифованной лицевой поверхностью. После этого образцы подвергались прессованию при давлении 10 МПа и температуре  $85^{\circ}\text{C}$ . Далее часть образцов модифицировалась ННТП в режиме:  $f=13,56\text{МГц}$ ,  $P=26,6\text{Па}$ ,  $W_p=0,1\text{кВт}$ ,  $G=0,04\text{г/с}$ ,  $\tau=3\text{мин.}$ , а другая часть образцов использовалась в качестве контрольных.



а)



б)



в)

**Рис. 7** - Микрофотографии поперечного среза контрольного образца шлифованной кожи плотной структуры (а- $\times 32$ , в- $\times 125$ ), опытного образца шлифованной кожи плотной структуры (б- $\times 32$ , г- $\times 125$ ), обработанного в режиме:  $f=13,56\text{МГц}$   $P=26,6\text{Па}$ ,  $W_p=0,1\text{кВт}$ ,  $G=0,04\text{г/с}$ ,  $\tau=3\text{мин}$

Из рис. 7 четко видно, что ННТП одновременно модифицирует кожу и пленку, при этом трансформируя их границы – у контрольного образца видна черкая граница раздела двух ВМС, у подвергнутого ННТП модификации – граница смешанная в связи с повышением подвижности

системы кожа-покрытие и интенсификации взаимного проникновения контактирующих материалов.

Данный эффект объясняется снижением температуры образования пленки на 33-44%, что приводит к переходу покрытия в вязко-текучее состояние.

Одновременно происходит перераспределение и усреднение пор в коже, что вместе с вязко-текучим состоянием полимера приводит к лучшему взаимопроникновению. При этом происходит увеличение адгезии покрытия к коже до 4 раз и как следствие интенсификации процесса покрывного крашения, с последующим повышением потребительских, эстетических, эксплуатационных свойств готовых изделий. Данный эффект в совокупности с улучшением физико-механических характеристик кожи (таблица 2) приводит к увеличению атмосферо- био- коррозионной стойкости готовой продукции.

**Таблица 2 - Изменение физико-механических и потребительских свойств кож плотной и рыхлой структуры за счет ННТП модификации**

|                                                                                   |                |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Наименование кожевенного материала: кожа плотной структуры с нанесенным покрытием |                |
| Наименование характеристики                                                       | Улучшение      |
| гигроскопичность                                                                  | На 53-40%;     |
| влагоотдача                                                                       | На 7-12%;      |
| прочность кожи                                                                    | На 12,6-21,0%; |
| удлинение                                                                         | На 6-9%;       |
| устойчивость покрытия к многократному изгибу                                      | на 33%;        |
| устойчивость покрытия к истиранию                                                 | на 25%;        |
| адгезия покрытия к коже                                                           | 4 раз;         |
| Наименование кожевенного материала: кож рыхлой структуры с нанесенным покрытием   |                |
| Наименование характеристики                                                       | Улучшение      |
| гигроскопичность                                                                  | На 20-23%;     |
| влагоотдача                                                                       | На 4-8%;       |
| прочность кожи                                                                    | На 14-38%;     |
| удлинение                                                                         | 8-9%;          |
| устойчивость покрытия к многократному изгибу                                      | на 33%;        |
| устойчивость покрытия к истиранию                                                 | на 27-29%;     |
| адгезия покрытия к коже                                                           | 4 раз;         |

Доказано, что эффект ННТП модификации в течение 12 недель изменяется незначительно, стабилизируясь уже в первые 4-6 недель.

К таким же результатам приводит и модификация ВЧИ разрядом кожи для верха обуви, сохранение которого в течении 6 недель доказано [2].

При помощи ННТП модификации можно повышать также эксплуатационные, потребительские, эстетические свойства кожи, уже прошедшей процесс выделки, что с одновременным улучшением физико-механических характеристик приводит к

повышению атмосферо- био- коррозионной стойкости готовых изделий.

В случае кожи для верха обуви важно, чтобы она имела высокое сопротивление разрушению за счет высокой адгезионной прочности клеевых соединений, то есть высокая прочность системы субстрат-адгезив-субстрат, только в этом случае готовое изделие будет обладать достаточной атмосферо- био коррозионной стойкостью, равно как и высокими потребительскими, эстетическими и эксплуатационными свойствами. В качестве субстратов использовались материалы – для верха обуви: кожа из шкур КРС с эмульсионным покрытием, для низа обуви – ТЭП марки ДСТ -30 и кожволон марки «Релакс», в качестве адгезивов – клея: полиуретановый марки 900-И (10-12 %, 18-20 % концентраций) и наиритовый НТ-3 (22-23 % концентрации), НТ-2 (22-29 % концентрации).

Доказано, что обработка ННТП позволяет придать коже для верха обуви улучшенные потребительские, эстетические и эксплуатационные характеристики, с одновременным повышением атмосферо- био- коррозионной стойкости готовой продукции и при этом положительно влияет на такое важное свойство обуви, как формоустойчивость.

Технологический процесс сборки обуви клеевого метода крепления с применением ННТП показан в таблице 3.

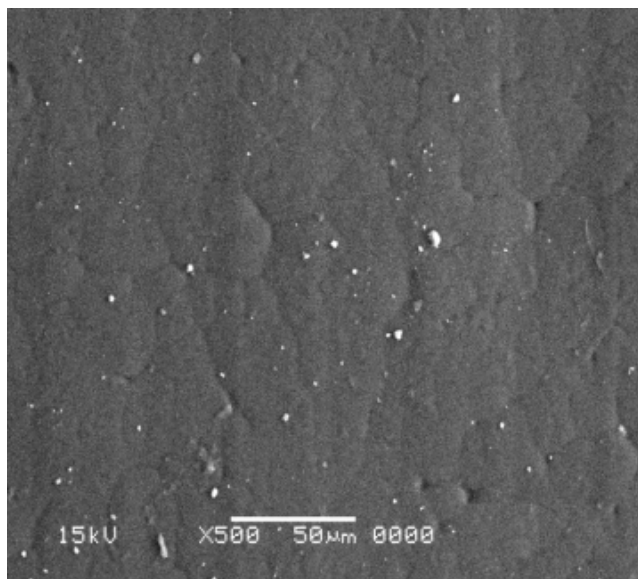
**Таблица 3 - Схема предлагаемого технологического процесса соединения деталей заготовки верха обуви с низом обуви с применением ВЧ плазмы**

| Номер операции | Наименование операции                                                                                              |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1              | Операции, предшествующие формованию заготовки верха обуви                                                          |
| 2              | Формование заготовки верха обуви                                                                                   |
| 3              | Операции, завершающие формование заготовки на колодке                                                              |
| 4              | Подготовка следа обуви к клеевому креплению подошвы (операция взъерошивания затяжной кромки)                       |
| 5              | ВЧЕ- плазменная обработка заготовки верха обуви в режиме: $W_p=1,8$ кВт, $P=13,3$ Па, $G_{Ar}=0,04$ г/с, $t=3$ мин |
| 6              | Одноразовое нанесение клея на склеиваемые поверхности, сушка клеевых пленок                                        |
| 7              | Прикрепление следа обуви с подошвой                                                                                |

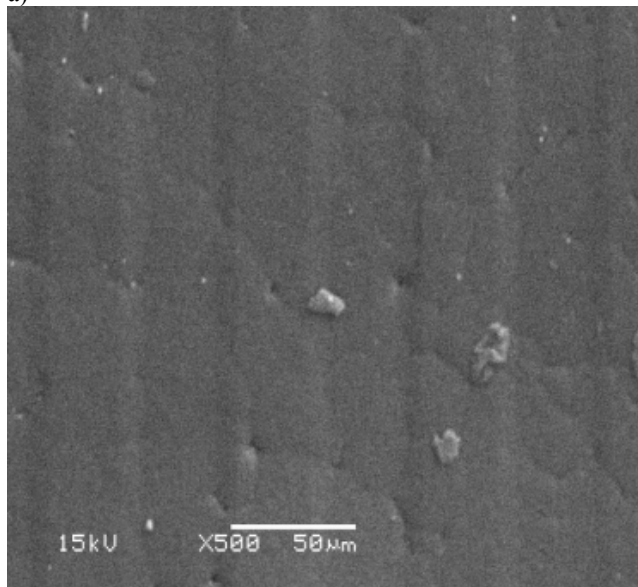
Установлено, что ННТП модификация повышает основную прочность склеивания на 45-55% и теплостойкость клеевого шва на 30-50%, что приводит к улучшению эксплуатационных и потребительских свойств готовых изделий и повышению атмосферо- био-коррозионной стойкости.

Эффект достигается за счет расщепления пучков волокон дермы (рис 8, 9) и упорядочению как аморфной так и кристаллической фаз образца (рис 10,11, 12, 13, 14), благодаря чему свойства субстрата выравниваются, количество пор увеличи-

вается, и в совокупности все вышеперечисленные изменения улучшают диффузию адгезива в капиллярно-пористую структуру кожаного материала.



а)



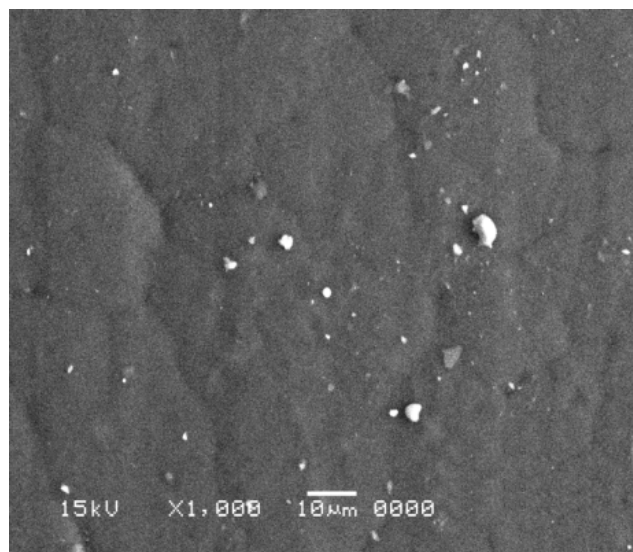
б)

**Рис. 8 - Микрофотографии поверхности кожи из шкур КРС с эмульсионным покрытием (x 500): а - контрольный образец, б – опытный образец ( $W_p=1,6$  кВт,  $G=0,04$  г/с,  $P=13,3$  Па,  $t=3$  мин)**

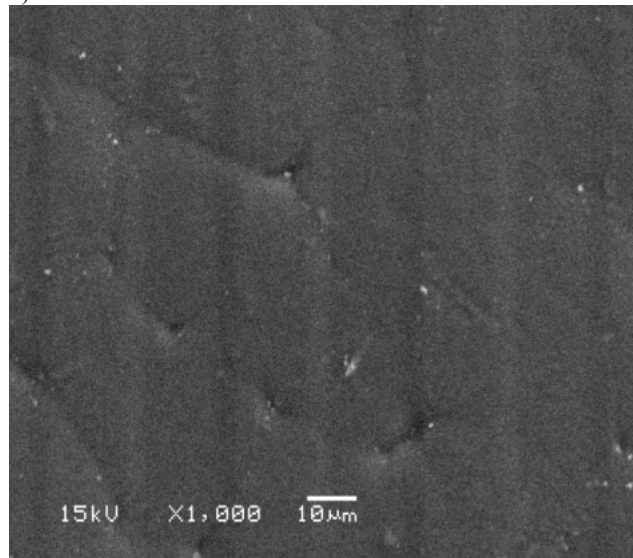
Первый эффект хорошо виден на микрофотографиях поверхности сделанных с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) без микрозондового рентгено-спектрального анализа (X-ray electron probe analysis), на электронном микроскопе JSM-6460LV совмещенным со спектрометром энергетической дисперсии фирмы INCA-300. Исследовались образцы кожи из шкур КРС с эмульсионным покрытием до и после плазменной обработки при увеличении: 500, 1000 раз. Исследования производились при низком вакууме (25 Па). Поверхность кожи перед нанесением клея не подвергалась такой механической обработке, как взъерошивание. Как и в случае обработки кожи перед по-

крывным крашением, образцы, прошедшие ННТП модификацию имеют более рельефную структуру, по сравнению с контрольными образцами, благодаря чему клей обладает лучшим сродством к коже.

На микрофотографиях отчетливо видно, что после ННТП модификации регулярность сплетения структурных элементов кожи – волокон не нарушается, не изменяется и угол сплетения пучков волокон, то есть можно однозначно сказать, что модификация ННТП не изменяет ни прочность, ни пластичность, ни износостойкость кожи. Однако происходит разделение волокнистой структуры, в результате чего кожа становится более тягучей, мягкой, и как следствие, глубина проникновения полиуретанового клея существенно увеличивается.



а)



б)

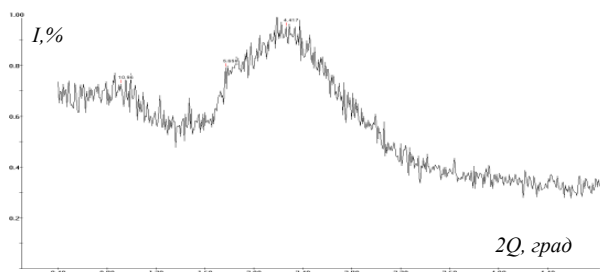
**Рис. 9 - Микрофотографии поверхности кожи из шкур КРС с эмульсионным покрытием (x 1000): а - контрольный образец, б – опытный образец ( $W_p=1,6$  кВт,  $G=0,04$  г/с,  $P=13,3$  Па,  $t=3$  мин)**

Таким образом, видно, что не зависимо от того модифицируем ли мы ННТП краст с естественной и шлифованной лицевой поверхностью, либо же готовую кожу для верха обуви, наблюдается

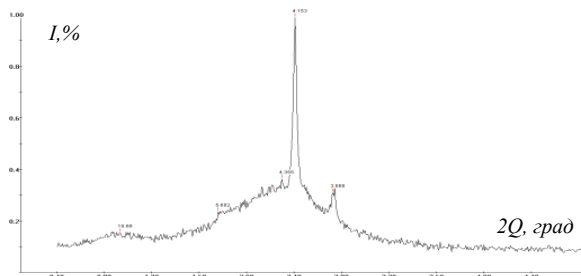
эффект повышения однородности морфологии поверхности, а также ее разрыхление, что позволяет интенсифицировать процесс покрывного крашения, так и улучшить в обоих случаях адгезию. В случае краста с естественной и лицевой поверхностью речь идет об адгезии между покрытием и кожей, в случае кожи для верха обуви повышение прочности соединения субстрат-адгезив-субстрат.

Доказано, что одним из наиболее важных факторов, влияющих на стойкость к биологической и атмосферной коррозии является устойчивость покрытия к влаге, ультрафиолетовым лучам, трению, микроорганизмам [4].

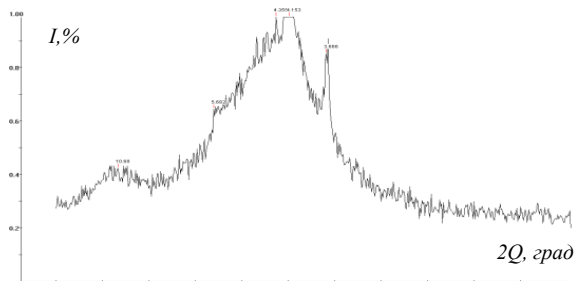
Повышение прочности связи покрытие-кожа и соединения субстрат-адгезив-субстрат в совокупности с улучшенными физико-механическими характеристиками приводит к повышению устойчивости готовых изделий к вышеперечисленным факторам, а значит и к повышению атмосферо-био-коррозионной стойкости.



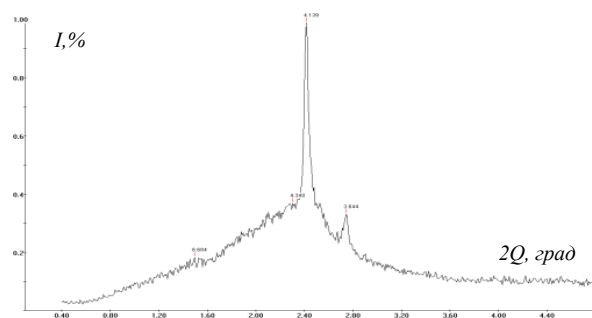
**Рис. 10 - Кожа из шкур КРС хромового дубления (образец контрольный)**



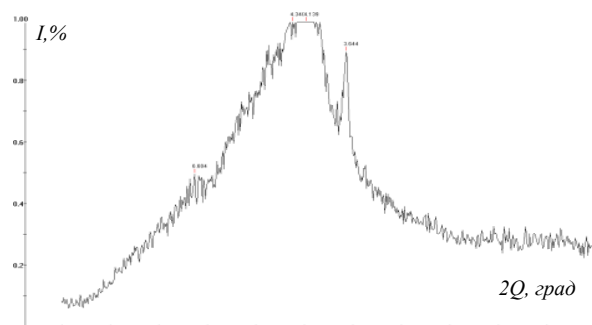
**Рис. 11 - Кожа из шкур КРС хромового дубления + ПУ клей**



**Рис. 12 - Кожа из шкур КРС хромового дубления + ПУ клей (нормирован по максимуму аморфной фазы)**



**Рис. 13. Кожа из шкур КРС хромового дубления + НТП + ПУ клей**



**Рис. 14 - Кожа из шкур КРС хромового дубления + НТП + ПУ клей (нормирован по максимуму аморфной фазы)**

Упорядочивающее воздействие на структуру кожи для верха обуви, также приводящее к улучшению вышеперечисленных свойств видно из данных рентгеноструктурного анализа (рис 10,11, 12, 13, 14).

Проведенная опытная носка 50 пар обуви показала значительное повышение потребительских и эксплуатационных свойств и повышенную атмосферо-био-коррозионную стойкость у моделей, верх которых сделан из кожи, модифицированной ННТП. Модельные мужские ботинки осенне-весеннего сезона носки, клеевого метода крепления, модель 9-150Т с верхом из натуральной кожи КРС хромового дубления, фасон подошвы и колодки «Армани». Подкладка выполнена из трикотажного полотна «Траспира», в качестве задника и подноски применялся термопластичный материал, основная стелька выполнена из картона марки СЦМ + С1. Низ обуви выполнен из формованного термоэластопласта. Склеивание деталей верха и низа обуви производилось с помощью полиуретанового клея марки 900-И. Одна полупара из 50 пар, модифицировалась ННТП, другая использовалась в качестве контрольной. Обувь выдали носчикам, для носки во время работы и подвергали регулярным осмотрам, с фиксацией состояния деталей и узлов. Кроме того, учитывались отзывы носчиков по поводу удобства обуви.

Опытная носка выявила, что наиболее сильным воздействиям подвергается участок верха обуви над плюсно-фаланговым сочленением стопы, значительно изгибающийся при переносе опоры стопы на пучки (рис. 15, 16).



а)



б)

**Рис. 15 - Вид обуви сбоку после опытной носки:**  
а) без плазменной обработки; б) с плазменной обработкой.



а)



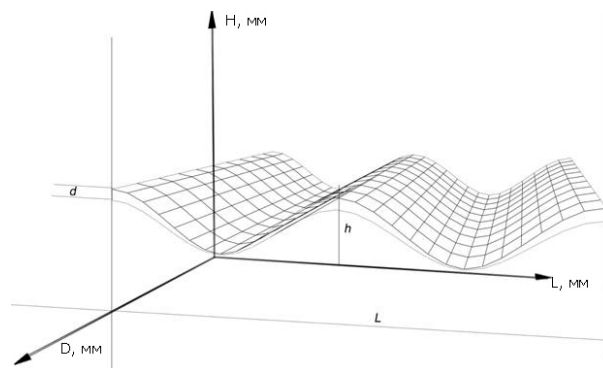
б)

**Рис. 16 - Вид обуви сверху после опытной носки:**  
а) без плазменной обработки; б) с плазменной обработкой

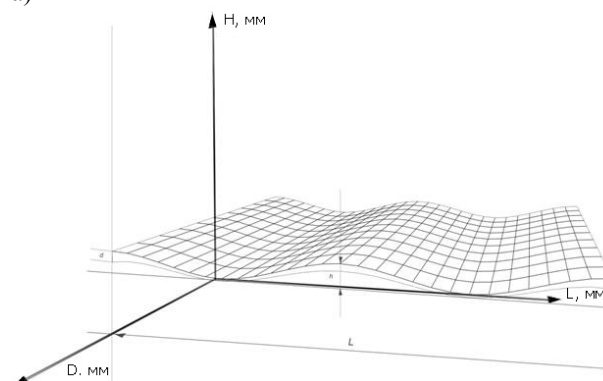
Многократный изгиб кожи в данной области привел к образованию исчезающих складок. Радиус кривизны данных складок напрямую зависит от жесткости и эластичности материала. Чем

больше радиус складки, тем меньше устойчивость материала к многократному изгибу (рис. 15,16).

В результате исходя анализа складок, доказано, что в обуви, не подвергавшейся модификации ННТП складкообразование происходит интенсивнее, нежели в той, верх которой обрабатывался ННТП. Кроме того, в случае необработанной ННТП обуви в глубине складок наблюдается разрушение лицевого слоя покрывной краски, и увеличение толщины кожи в процессе носки (рис 17). Мало того, образовавшаяся трещина привела к концентрации напряжения в месте разрыва и, как следствие прорыву материала.



а)



б)

**Рис. 17 - Процесс складкообразования в обуви в области плюсно - фалангового сочленения: а) без плазменной обработки; б) обработанной плазмой ВЧЕ - разряда**

В случае же обуви, модифицированной ННТП процесс складкообразования проходит значительно менее интенсивно, утонение кожи в процессе носки не наблюдается, равно как и разрушения лицевого слоя покрывной краски во впадине.

Это подтверждается также и данными об улучшении физико-механических свойств материалов: предел прочности кожи при растяжении увеличивается на 3,3 Мпа, жесткость кожи на 7 Н, напряжение при появлении трещин лицевого слоя кожи на 3,53 Мпа.

Кроме того, плазменное воздействие на материалы заготовки верха обуви улучшает ряд других характеристик готовой продукции: увеличивается адгезионная прочность крепления подошвы на 30- 40 %, прочность ниточных креплений на 60 %, гибкость на 15-20%, уменьшается остаточная деформация подноски на 40-50%, задника на 30-40 %.

Таким образом, кожа для верха обуви, модифицированная ННТП обладает улучшенными эстетическими, потребительскими и эксплуатационными свойствами, повышенной износостойкостью и вследствие этого повышенной атмосферобю- коррозионной стойкостью.

Помимо этого ННТП модификация заготовки верха обуви при клеевом методе крепления позволяет повысить формовочную способность комплексных обувных материалов, увеличить адгезионную прочность соединения низа и верха обуви при выполнении намазки клеем в один прием, а также сокращения длительности сушки клеевой пленки, операции взъерошивания, что в итоге позволяет уменьшить трудоемкость технологического процесса и повысить производительность труда.

### **Заключение**

Доказано, что ННТП модификация приводит к улучшению адгезионной способности как краста с естественной и лицевой поверхностью, так и кожи для верха обуви с одновременным улучшением физико-механических свойства, вследствие чего готовые изделия обладают повышенной атмо-

сферо- био- коррозионной стойкостью, улучшенной износостойкостью а также улучшенными потребительскими, эстетическими и эксплуатационными свойствами.

### **Литература**

1. Шатаева Д.Р. Исследование механизма плазмохимической модификации натуральных высокомолекулярных материалов/ Д.Р.Шатаева, И.Ш.Абдуллин, Л.А.Зенитова, Е.А.Панкова, Е.С.Бакшаева //Вестник Казанского технологического университета. 2012. №3. С 220-223
2. Кулевцов Г.Н. Возможность применения растворов силана марки А-187 для повышения водоотталкивающих свойств мехового велюра / Г.Н.Кулевцов, Д.Р. Шатаева //Вестник Казанского технологического университета. 2012. №13. С 70-71
3. Абдуллин И.Ш./ И.Ш.Абдуллин, Э.Ф.Вознесенский, И.В. Красина, М.В. Геров, М.А.Севостьянов/ Эмпирическая модель влияния параметров ВЧ-плазменной модификации на структурные изменения натурального кератинсодержащего материала//Вестник Казанского технологического университета. 2012. №22. С 28-30