

Е. А. Панкова, И. Ш. Абдуллин, А. С. Захарченко,
В. А. Логинова

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ НАНОСТРУКТУРЫ КЕРАТИНСОДЕРЖАЩИХ ВММ ВЧ-ПЛАЗМОЙ НА ИХ СВОЙСТВА

Ключевые слова: меховые материалы, ВЧ плазма, наноструктура, кератин.

Установлено, что характеристики кератинсодержащих ВММ, достигаемые за счет модификации наноструктуры с применением плазменной обработки могут быть различными в зависимости от того, идет ли речь о технологических или потребительских свойствах.

Keywords: fur materials, HF plasma, nanostructure, keratin.

It is established that characteristics keratincontain HMM, reached at the expense of updating nanostructure with application of plasma processing can be various depending on, whether there is a speech about technological or consumer properties.

Введение

В легкой промышленности на сегодняшний день, несмотря на широкое применение синтетических и искусственных материалов, изделия из натуральных материалов пользуются стабильным спросом у потребителей. К настоящему времени насыщение рынка импортными товарами привело к существенному сужению на рынке сегмента отечественных товаров, что практически ставит под угрозу не только экономическую, но и национальную безопасность страны. Сохранение данной тенденции может привести к тому, что отрасль прекратит свое существование. Эксперты НО «Союз меховщиков» считают, что повышение конкурентоспособности отечественной кожевенно-меховой продукции можно ожидать в первую очередь за счет повышения качества и расширения ассортимента кожевенно-меховых изделий. Однако в настоящее время для производства изделий легкой промышленности в основном используют импортные химические материалы и оборудование, что ставит в невыгодные условия отечественных производителей. Изменить данную ситуацию в отрасли можно только за счет применения отечественных «прорывных» технологий, которые позволяют существенно повысить качество товаров, снизить себестоимость, уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду, расширить ассортимент выпускаемой продукции.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбран волос меховой полутонкорунной полушерстной овчины (ГОСТ 28509-90) с непигментированным волосяным покровом, I-сорта, мокросоленого (м/с) способа консервирования. Влияние модификации наноструктуры кератинсодержащих высокомолекулярных материалов (ВММ) высокочастотной плазменной обработки на свойства в процессе производства мехового полуфабриката определяли при сравнении свойств опытных образцов, обработанных в потоке плазмы и контрольных, т.е. без обработки. Для реализации процессов модификации наноструктуры натуральных высокомолекулярных материалов (ВММ) применялся высокочастотный (ВЧ) разряд, для создания которого использовалась

высокочастотная плазменная установка. Для обработки в качестве плазмообразующего газа использовали аргон. Входные параметры плазменной установки изменяли в следующих пределах: давление (Р) в рабочей камере от 13,3 до 26,6 Па, расход плазмообразующего газа (G) от 0,04 до 0,06 г/с, мощность разряда (W_p) от 0,4 до 2,2 кВт, время обработки (τ) от 1 до 10 мин. Оптимальные параметры обработки ($W_p=0,5$ кВт; $G=0,06$ г/с; $\tau=1$ мин) определены с помощью пакета программ STATISTICA 6.0.

Результаты и их обсуждение

Одной из перспективных технологий является применение плазмы ВЧ разряда, что позволяет целенаправленно модифицировать наноструктуру и за счет этого регулировать потребительские и эксплуатационные свойства натуральных ВММ [1]. Внутри натурального ВММ создаются условия для возникновения несамостоятельного разряда, поскольку: а) в газе возникают свободные носители заряда, т.е. возникает проводимость; б) в микропоре существует электрическое поле, сообщающее этим носителям направленное движение. Основным источником свободных электронов и ионов внутри нанопоры является сам газ, наполняющий ее. Газ первоначально ионизируется за счет потока ионов, поступающих из плазмы, и вторичных электронов, выбиваемых ионами со стенок нанопор. Условий для поддержания стационарного самостоятельного разряда нет, так как размеры пор меньше длины свободного пробега электронов и ионов. Пробой газа в нанопорах и капиллярах происходит только в момент, когда напряженность электрического поля превысит значение, соответствующее напряжению пробоя; это момент возникновения разряда. Разряд прекращается, когда напряженность поля станет меньше значения, соответствующего напряжению поддержания разряда. При обработке натуральных ВММ в плазме ВЧ разряда внутри поддерживается несамостоятельный импульсно-периодический разряд. Ионы, порождаемые этим разрядом, рекомбинируют на стенках нанопор с выделением энергии рекомбинации, что приводит к модификации внут-

ренной поверхности стенок нанопор. Это означает, что при обработке натуральных ВММ в плазме ВЧ разряда, в отличие от других видов газовых разрядов, возможно проведение обработки, как поверхности, так и внутреннего пространства. Основными процессами, ответственными за модификацию натуральных ВММ является рекомбинация ионов на материал и бомбардировка его поверхности низкоэнергетичными ионами. Воздействие ионов передается макромолекулам белка, приводя к поворотам звеньев полимерных цепей, разрыву водородных и Ван-дер-Ваальсовых связей, за счет чего повышается степень упорядоченности надмолекулярной структуры натуральных ВММ. Вследствие данных изменений происходит переориентация внутрифибриллярных структур и изменение размеров, формы и свойств фибрилл материалов, то есть происходит модификация наноструктуры натуральных ВММ. С помощью ВЧ плазменной обработки можно добиться двух эффектов модификации наноструктур натуральных ВММ: разделения фибрилл и упорядочения их расположения, либо создание компактной структуры. Модификация наноструктуры натуральных ВММ влияет на микроструктуру материалов. В модифицированном колагенсодержащем ВММ происходит изменение размеров первичных и вторичных волокон, а также макро- и микропор, что позволяет регулировать его макроскопические свойства. Таким образом, ВЧ плазменная обработка является эффективным инструментом комплексной целенаправленной модификации натуральных ВММ, что обуславливает возможность применения данного метода в технологиях производства коллаген- и кератинсодержащих материалов [2].

Модификация наноструктуры кератинсодержащих ВММ плазменной обработкой в режиме: $G=0,04\text{ г/с}$, $P=26,6\text{ Па}$, $W_p=1,8\text{ кВт}$, $t=5\text{ мин}$, плазмообразующий газ – аргон, приводит к изменению гигроскопичности волосяного покрова на 28%. Это способствует более интенсивному и глубокому проникновению химических реагентов внутрь волоса на стадиях жидкостных процессов получения мехового полуфабриката, что приводит к сокращению продолжительности отмоки на 20%. При этом наблюдается увеличение кислотной и щелочной емкости волоса (на 22% и 36% соответственно). В дальнейших процессах получения мехового полуфабриката такие условия способствуют более интенсивному взаимодействию кератина с химическими веществами, что подтверждается результатами элементного анализа волосяного покрова полуфабриката меховой овчины.

Относительное увеличение растворимости кератинсодержащих ВММ в 4н растворе соляной кислоты опытного образца по сравнению с контрольным в 2,5 раза после плазменной обработки и отмоки, а также дальнейшее увеличение в пикелевании свидетельствует об ускорении гидролитического разрушения кератина, что обусловлено разрывом некоторых водородных связей под действием ионной бомбардировки.

Установлено, что после модификации наноструктуры кератинсодержащих ВММ высокочас-

тотной плазмой происходит снижение влаги на 1,5 – 1,8 % под влиянием пониженного давления. В последующих жидкостных процессах получения мехового полуфабриката влажность опытных образцов кератинсодержащих ВММ выше контрольных на 15 – 20 %. Это свидетельствует не только об увеличении реакционной способности кератина, но и об изменении степени раскрытия чешуек кутикулы.

Результаты измерения термостойкости кератинсодержащих ВММ показали, что проведение плазменной обработки в режиме, приводящем к увеличению показателя гидрофильности, позволяет разрушить часть водородных связей и связей, обусловленных силами Ван-дер-Ваальса. Это способствует разделению структуры кератинсодержащих ВММ, что сопровождается снижением температуры текучести на 5,5 %. Соответственно, после процесса хромового дубления, происходит увеличение данного показателя 2,8 %, это подтверждает предположение о том, что в процессе обработки ВЧ плазмой увеличивается реакционная способность кератина, результатом чего является повышение степени его структурирования.

Плазменная модификация наноструктуры сырья кератинсодержащих ВММ приводит к незначительному снижению прочности волоса на разрыв на 3,1 %. Однако опытные образцы полуфабрикатов кератинсодержащих ВММ имеют значительно более высокие показатели прочности по сравнению с контрольными на 20 %. Очевидно, что это произошло в результате упорядочения структуры элементов коркового вещества. Также показателем эффекта структурирования является пористость натуральных ВММ. Фиксированная пористость кератинсодержащих ВММ с модифицированной наноструктурой выше на 5,2 % по сравнению с контрольными образцами. Установлено, что плазменная модификация кератинсодержащих ВММ в режимах, в которых происходит максимальное изменение их наноструктуры, не приводит к изменению химического состава волоса, о чем свидетельствуют идентичные спектральные картины образцов (рис. 1 и 2).

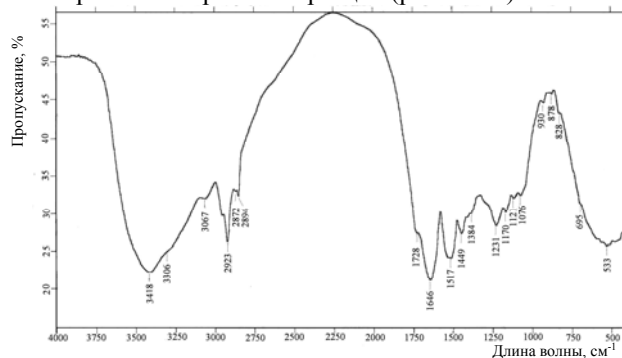


Рис. 1 – ИК спектр контрольного образца кератинсодержащих ВММ

Выявлено, что плазменная модификация наноструктуры кератинсодержащих ВММ способствует раскрытию чешуек кутикулы, разделению сердцевины и коркового слоя волоса и повышению его реакционной способности. Однако раскрытие чешуек кутикулы увеличивает способность волоса к

свойлачиванию, что приводит к значительному снижению товарных свойств меха. Поэтому целесообразно исследование эффекта плазменной обработки, приводящего к увеличению показателя гидрофобности кератинсодержащих ВММ.

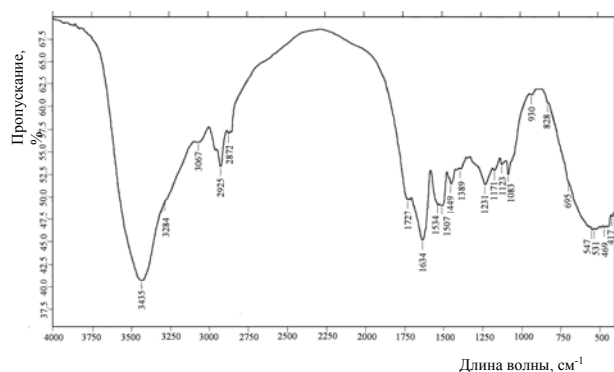


Рис. 2 – ИК спектр опытного образца кератинсодержащих ВММ ($G=0,04$ г/с, $P=26,6$ Па, $W_p=1,8$ кВт, $t=5$ мин, плазмообразующий газ - аргон)

Определено, что плазменная модификация наноструктуры кератинсодержащих ВММ в режиме: $P=26,6$ Па, $G=0,06$ г/с, $W_p=2,0$ кВт, $t=6$ мин, плазмообразующий газ – смесь аргона и пропана в соотношении 70%:30%, обеспечивает придание гидрофобности поверхности волоса, при котором гигроскопичность составляет 16,2 %. Данный эффект объясняется двумя факторами: изменениями микроструктуры и полярности за счет воздействия пропана.

Таким образом, характеристики кератинсодержащих ВММ, достигаемые за счет модификации наноструктуры с применением плазменной обработки могут быть различными в зависимости от того, идет ли речь о технологических или потребительских свойствах. Применение ВЧ плазмы позволяет интенсифицировать жидкостные процессы при производстве мехового полуфабриката на 15 – 20%, а также улучшить потребительские и эксплуатационные показатели волосяного покрова.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по соглашению 14.B37.21.2033 от 14 ноября 2012г.

Литература

1. Вознесенский Э.Ф. Исследование эффектов ВЧ-плазменной модификации волосяного покрова меха методом СЗМ-микроскопии / Э.Ф. Вознесенский, Ф.С. Шарифуллин, И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.В. Красина // Вестник Казанского технологического университета. – 2011, № 15. – С. 328–331.
2. Вознесенский Э.Ф. Структурные аспекты модификации натурального кератинсодержащего материала в плазме ВЧ-разряда пониженного давления / Э.Ф. Вознесенский, Ф.С. Шарифуллин, И.В. Красина, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2009, № 5. – С. 426–429.

© **Е. А. Панкова** – д.т.н., доц. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, pankova.ja@mail.ru; **И. Ш. Абдуллин** – д.т.н, проф., проректор по научной работе КНИТУ, зав. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, abdullin_i@kstu.ru; **Д. А. С. Захарченко** – асп. Ивановского госуд. химико-технологического университета, ctfm@isuct.ru; **В. А. Логинова** – асп. Ивановского госуд. химико-технологического университета, ctfm@isuct.ru.