

УДК 675.6

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

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОЖЕВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ, ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ И ДЕКОРАТИВНЫХ СВОЙСТВ, АТМОСФЕРО- И БИОКОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ С ПОМОЩЬЮ ННТП

Ключевые слова: модификация ННТП, сырье КРС и овчины, голье свиное и бычины, потребительские свойства, атмосферно-биокоррозионная стойкость.

Исследовано воздействие модификации ННТП на эксплуатационные, потребительские, эстетические свойства кожевенных материалов на преддубильных и дубильных стадиях техпроцесса. Установлено, что за счет ННТП модификации можно изменять структуру и морфологию кожевенных материалов, улучшая эстетические, потребительские, эксплуатационные свойства и повышая атмосферно-биокоррозионную стойкость.

Keywords: modification of low temperature low pressure plasma, raw skin of cattle and sheepskin, pig skin and hide bull, consumer characteristics, weather and biocorrosion resistance.

The effect of low temperature low pressure plasma modification of the performance, consumer and aesthetic properties of materials on before-tanning and tanning stages of process technology was investigated. Found that modification of low temperature low pressure plasma can change the structure and morphology of leather materials, can improve the aesthetic, consumer, operational properties and increasing weather and biocorrosion resistance.

Введение

С развитием техники и технологии возрастает возможность регулировать такие свойства кожевенных материалов, как пластичность, упругость, прочность, износостойкость, изолирующая способность, газо- паро- влагонепроницаемость, 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 атмосферно- и био- коррозионную 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.

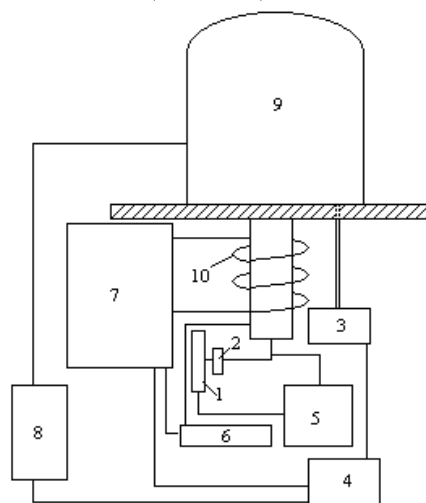


Рис. 1 – Функциональная схема экспериментальной ВЧИ плазменной установки: 1 - сосуд с раствором; 2 - игольчатый клапан; 3 - механическая система откачки; 4 - система электроснабжения; 5 - система газоснабжения; 6 - система водоснабжения; 7 - генератор; 8 - система диагностики; 9 - рабочая камера; 10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

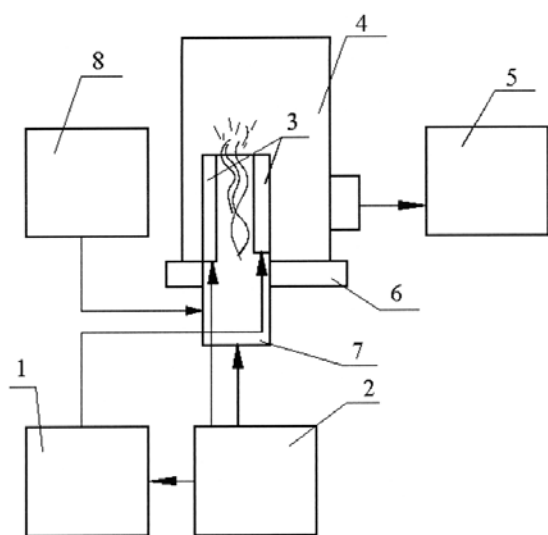


Рис. 2 - Функциональная схема ВЧЕ-плазменной установки. 1 – ВЧ-генератор, 2 – система водоснабжения, 3 – электроды, 4 – вакуумная камера, 5 – система откачки, 6 – базовая плита вакуумной камеры, 7 – плазматрон, 8 – система питания плазматрона рабочим газом

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 свинины), 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 голяе – 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 – увеличения 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 $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ 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.

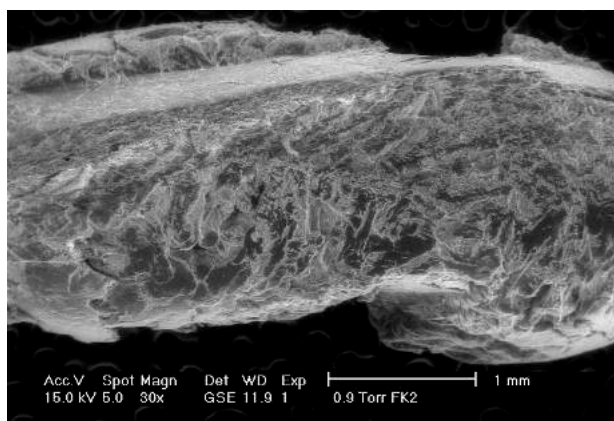
Микрофотографии поперечных срезов голя КРС, модифицированного ННТП в I режиме ($W_p = 1,3$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G = 0,04$ г/с, $\tau = 3$ мин) (рис. 3) и необработанного, полученные методом сканирующей электронной микроскопии показывают, что обработка ННТП приводит к морфологическому изменению образцов.

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.)

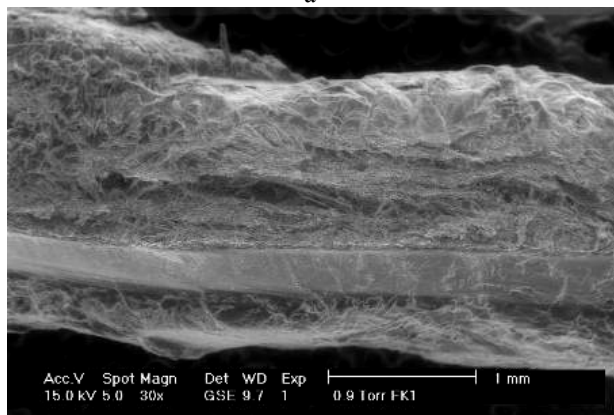
Данные подтверждаются так же тем, что пористость образца, модифицированного ННТП на 29,1% выше, нежели у контрольного, что доказывает гораздо более высокую степень разделения структуры дермы по сравнению с контрольным.

Подобные же результаты – повышение гидрофильности, интенсификация последующего жидкостного процесса – достигаются при ННТП модификации полуфабриката «вет-блю» КРС промышленного производства.

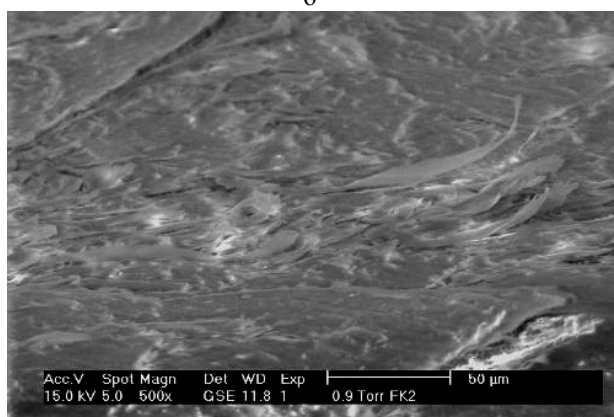
Об этом свидетельствуют исследования методом РЭМ микроструктуры полуфабриката «вет-блю» КРС, подвергнутого ННТП модификации в I режиме ($G = 0,04$ г/с, $P = 13,3$ Па, $\tau = 5$ мин, $W_p = 1,2$ кВт) и контрольного (рис. 4).



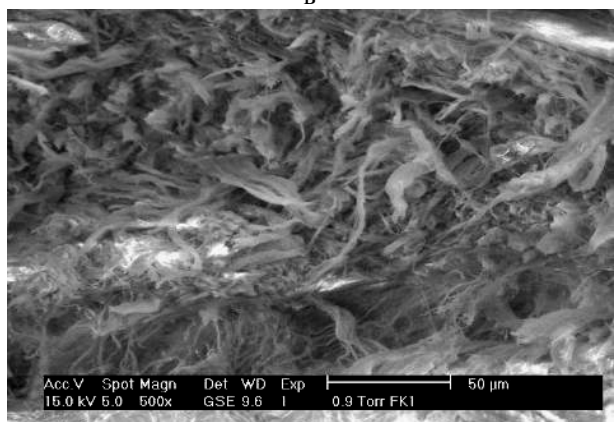
а



б

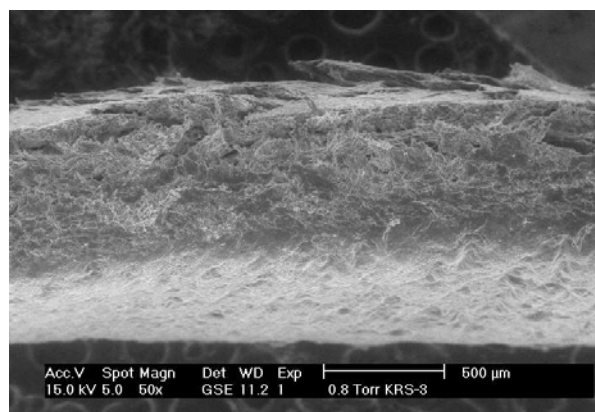


в

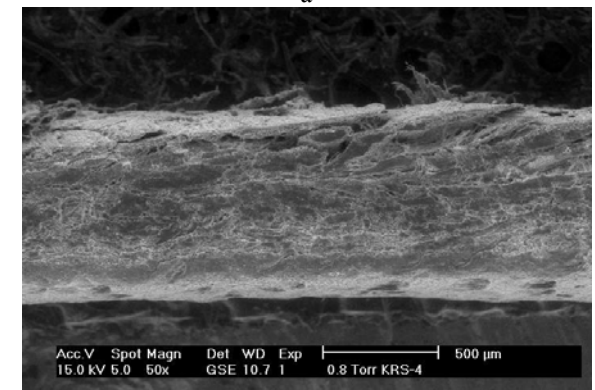


г

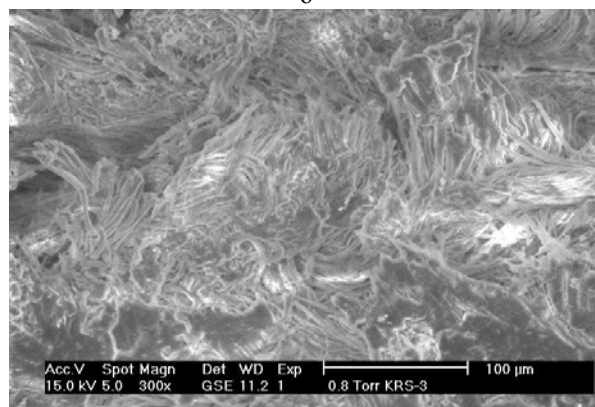
Рис. 3 Микрофотографии поперечного среза голя КРС: а – контрольный образец, $\times 30$; б – опытный образец (I режим), $\times 30$; в – контрольный образец, $\times 500$; г – опытный образец, $\times 500$ (I режим)



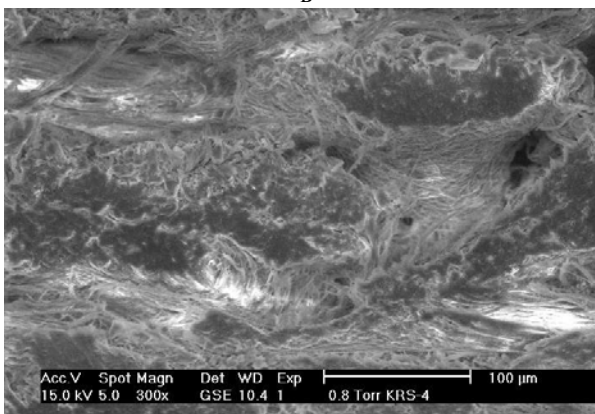
а



б

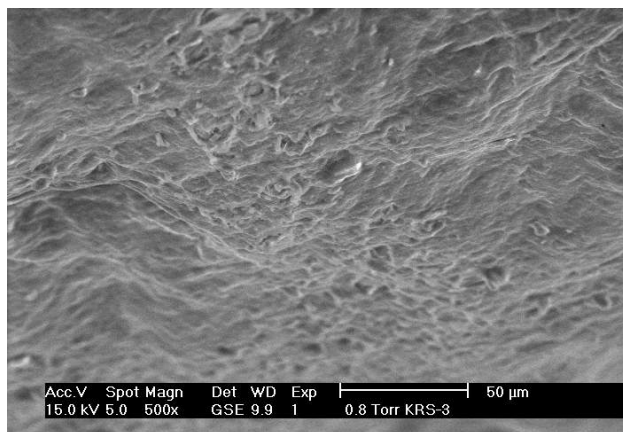


в

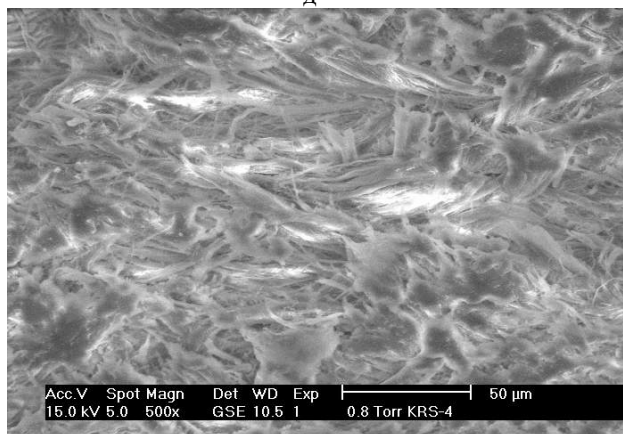


г

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 «голья» 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).

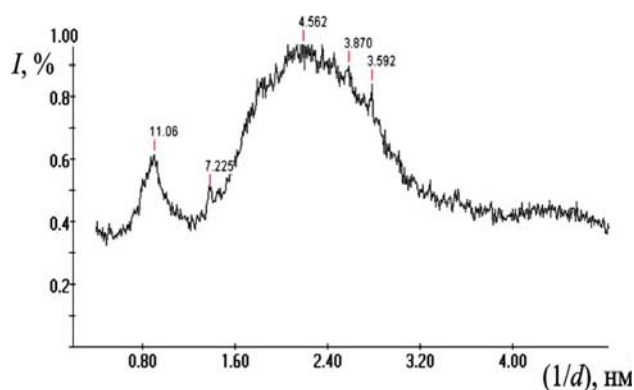


Рис. 5а - Дифрактограммы «голья» КРС, контрольный образец

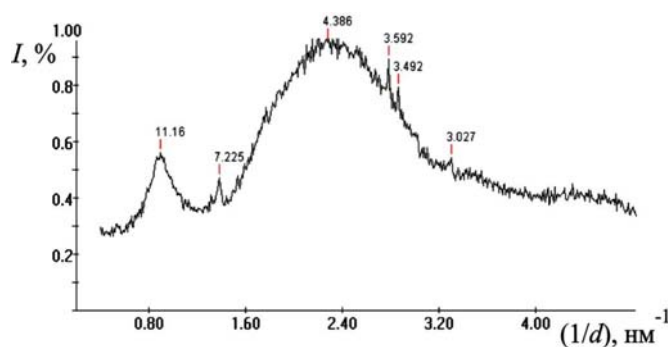


Рис. 5б - Дифрактограммы «голья» КРС, образец, обработанный в I режиме ($W_p = 1,3$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G = 0,04$ г/с, $\tau = 3$ мин)

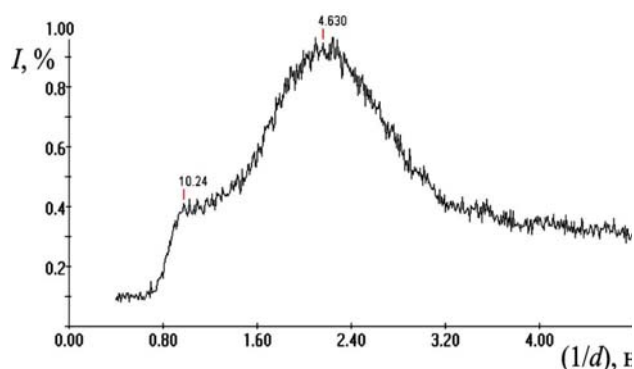


Рис. 6а - Дифрактограммы «краста» КРС, контрольный образец

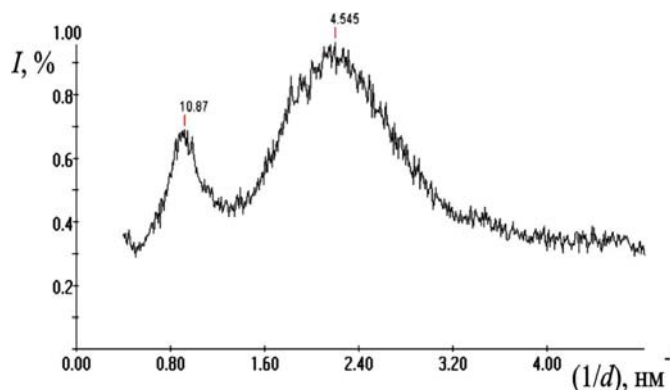


Рис. 6б - Дифрактограммы «краста» КРС, образец, обработанный в I режиме ($W_p = 1,2$ кВт, $P = 13,3$ Па, $G = 0,04$ г/с, $\tau = 5$ мин)

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

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 кожаной 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 кожаной 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 кожаной 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 кожаный 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 кожаных 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 атмосферобio- коррозионной стойкости готовых изделий из кожаных материалов.

Выводы

Таким образом, доказано, что ННТП модификации кожаных 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 атмосферобio- коррозионной стойкостью.

Литература

1. Вознесенский, Э.Ф. Теоретические основы модификации структуры материалов кожевенно-меховой промышленности в плазме высокочастотного разряда пониженного давления: Дис. ...д-ра техн. наук. – Казань, 2011 г. – 329 с.
2. Махоткина, Л.Ю. Регулирование формовочной способности комплексных материалов обувной промышленности с применением неравновесной низкотемпературной плазмы: Дис. ...д-ра техн. наук. – Казань, 2006 г. – 243 с.
3. Сагдеев, М.Н. Разработка технологии производства меховой овчины обладающей антистатическими свойствами с применением ВЧ плазмы: Дис. ...д-ра техн. наук. – Казань, 2009. – 121 с.
4. Мекешкина-Абдуллина, Е.И. Влияние воздействия низкотемпературной плазм на стойкость к атмосферной и биологической коррозии натуральных высокомолекулярных соединений: Дис. ...канд. техн. наук. – 2002. – Казань, С.82
5. Мекешкина-Абдуллина Е.И, Кулевцов Г.Н. Придание готовым изделиям из меха заданных декоративных и потребительских свойств с одновременным повышением стойкости к атмосферо- и био- коррозии за счет модификации ННТП // Вестник КНИТУ. – 2012. – N22, 244 с.
6. Мекешкина-Абдуллина Е.И, Кулевцов Г.Н. Придание готовому полуфабрикату меховой и шубной овчины улучшенных потребительских, эстетических свойств и повышенной атмосферо- биокоррозионной стойкости за счет модификации ННТП //Вестник КНИТУ. – 2012. – N22, 249 с.
7. Мекешкина-Абдуллина Е.И, Кулевцов Г.Н. Формирование эстетических, потребительских, эксплуатационных свойств кожевенных материалов и как следствие повышение их атмосферо- биокоррозионной стойкости за счет ННТП модификации //Вестник КНИТУ. – 2012 г. – N23, - С.39-46.
8. Страхов И.П. Химия и технология кожи и меха / И.П. Страхов [и др.].– М.: Легпромбытиздат, 1985. – 496 с.

© **Е. И. Мекешкина-Абдуллина** – канд. техн. наук, доц. каф. физики КНИТУ, physics.kstu@gmail.com; **Г. Н. Кулевцов** – д-р техн. наук, проф. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, gkulevtsov@rambler.ru.

Все статьи номера поступили в редакцию журнала в период с 25.12.12. по 10.02.13.