

Г. Р. Николаенко, Г. Н. Кулевцов, А. В. Шестов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ НЕРАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ НА ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНОЙ КОЖИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ***Ключевые слова: обработка неравновесной низкотемпературной плазмой, гидрофобные кожи, кожи специального назначения.*

*Исследовано влияние обработки неравновесной низкотемпературной плазмой (ННТП) на водоотталкивающие свойства готовой кожи специального назначения. Подобраны оптимальные режимы плазменной модификации, при которой создается гидрофобная поверхность кожи, пролонгированного действия. Установлено, после обработки кож специального назначения в потоке ННТП повышаются гигиенические показатели обрабатываемого материала, за счет перераспределения пористости и упорядочивания надмолекулярной структуры коллагена.*

*Keywords: nonequilibrium low-temperature plasma treatment, hydrophobic leather, leather special purpose.*

*Investigated the effect of processing Nonequilibrium Low-Temperature Plasma (NLTP) on the water-repellent properties of prepared leather for special purposes. The optimal modes of plasma modification was selected, in which hydrophobic surface is created leather of prolonged action. Established that after processing of leather for special-purpose by NLTP, hygienic characteristics of the material are rising, due to the redistribution of porosity and organize the supramolecular structure of collagen.*

Натуральная кожа – незаменимый материал в производстве одежды и обуви. В связи с тем, что мы живем в стране со среднеконтинентальным климатом, где преобладают погодные условия с низкой температурой со всевозможными атмосферными воздействиями, изделия из натуральной кожи наиболее полно отвечают эксплуатационным, гигиеническим и эстетическим требованиям. Повышенная влажность воздуха и осадки значительно снижают теплозащитные, гигиенические свойства изделий из кожи. Кожа поглощает влагу из воздуха, даже при низкой влажности, что может привести к растяжению кожи. Внутренняя поверхность кожи впитывает влагу тела. Эта влага диффундирует сквозь кожу с большой скоростью, как если бы она извлекалась капиллярными силами. В процессе носки, изделия из кожи, подвергается всевозможным атмосферным, механическим и химическим воздействиям, что ухудшает её эксплуатационно-эстетические свойства.

Изделия из кож специального назначения для военных и работников нефте- и газодобывающей промышленности эксплуатируются в иных, более агрессивных условиях. Одежду или обувь для данного сегмента населения изготавливают преимущественно из натуральной кожи, в связи с ее отличными теплозащитными и гигиеническими характеристиками. Военнослужащие и работники нефтегазовых комплексов не редко испытывают чувство дискомфорта в одежде или обуви из кожи, находясь в них в сырую, дождливую погоду. Это негативно влияет на их здоровье, и работоспособность.

Гидрофобизация кожи, т.е. придание поверхности кожи водоотталкивающих свойств, на сегодняшний день является актуальной проблемой легкой промышленности. Это связано как с появлением новых гидрофобизаторов и методов обработки поверхностей высокомолекулярных материалов, так

и с повышением требований к уровню гидрофобности кожи.

Были предложены различные методы получения гидрофобных кож [1,2]. Большинство из этих методов основано на пропитке кожи жировыми веществами [3,4]. Это мешает проникновению воды через поры кожи, но не сильно замедляет капиллярное движение вдоль волокон. Такие образцы кож являются водоспротивляющимися, но ни в коем случае не гидрофобными, и тем более имеют низкие гигиенические свойства.

**Постановка задания**

Во всем мире гидрофобные кожи получают путем обработки их композициями, включающими фтор-, силансодержащие соединения, парафины, воска, полиэтилсилоксановые жидкости и т.д. Данные методы нетехнологичны (сложны по составу и способу приготовления, неудобны в хранении), а также часто дорогостоящие химические реагенты ухудшают экологичность процесса. Недостатками данных композиций также являются неудовлетворительные гигиенические свойства кож (низкие показатели воздухо- и паропроницаемости, гигроскопичности). К тому же, водоотталкивающие свойства кож, полученные при помощи обработки данными материалами, ухудшаются в процессе эксплуатации изделия. Поэтому, разработка метода модификации кожевенного материала, за счет которого создается гидрофобная поверхность кожи, пролонгированного действия, без ухудшения гигиенических свойств, и не включающего обработку химическими материалами, на сегодняшний день, является важнейшей проблемой кожевенной промышленности

**Объект и методы исследований**

Для улучшения эксплуатационных и потребительских свойств, внешнего вида изделий, санитарно – гигиенических условий труда, экологичности производства путём модификации свойств материала в процессах его выделки и отделке более пер-

спективно применение физических, электрических и электроразрядных методов обработки.

Среди электрофизических методов, особое место занимает применение неравновесной низкотемпературной плазмы высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда.

Воздействие плазмы высокочастотного разряда на кожевенные полуфабрикаты и готовые кожи рассмотрено в различных публикациях [5-6].

Объектом исследования послужила готовая кожа из шкур овчины с естественной лицевой поверхностью (ГОСТ 1875-83 Кожа для одежды и головных уборов.)

Работа носит научно-исследовательский характер, и проходила на кожевенных предприятиях ООО «Кожевник» (г.Казань) и ООО «Шеморданский промкомбинат» (Республика Татарстан, Сабинский район).

Работу проводили следующим образом: партия краста поступила в отделочный цех на покрывное крашение по типовой методике ООО «Кожевник» с использованием отделочных материалов фирмы «Clariant» (Швейцария). Далее отобрали из этой партии готовую кожу в количестве 5 шт. и обработали их на промышленной установке низкотемпературной плазмы (НТП) на ООО «Шеморданский промкомбинат». Режим обработки: давление в разрядной камере  $P = 33,8$  Па, расход газа  $G = 0/04$  г/с, продолжительность обработки – 300 с, плазмообразующий газ – смесь газов аргон/пропан-бутан в соотношении 70/30.

Обработку образцов проводили следующим образом: производили предварительную откачку вакуумной камеры, в разрядную камеру напускали рабочий газ. Регулировкой вентиля, соединяющего вакуумную камеру с механическими насосами, устанавливали заданное давление, затем включали высокое напряжение на ВЧ генераторе. Под действием электромагнитного поля происходил нагрев плазмообразующего газа до состояния плазмы. Режим плазменной обработки регулировали путем изменения расхода газа, мощности ВЧЕ разряда, давления в разрядной камере, длительности обработки.

Оценивались эксплуатационные, потребительские и технологические свойства кожевенных полуфабрикатов при обработке их потоком низкотемпературной плазмы пониженного давления. С этой целью проводилось комплексное изучение структуры, механических, физических и гигиенических свойств объекта исследования.

Физико-механические свойства кожи оценивались показателями разрывной прочности кожи, относительного удлинения на разрывной машине РМ-50. Эксплуатационные свойства кож оценивались показателями устойчивости к многократному изгибу (прибор ИКП-2), и устойчивостью покрытия кожи к сухому и мокрому трению (прибор типа Хайлова).

Гигиенические показатели оценивались количественными и качественными методами. Гидрофобные свойства оценивались показателем краевого угла смачивания на приборе EasyDropp «Легкая ка-

пля» фирмы Kruss (Германия). Метод определения паропроницаемости заключался в создании разницы в упругости паров воды по обе стороны испытуемого образца и установлении количества паров воды, прошедших через единицу площади образца кожи за единицу времени (по ГОСТ 938.17-70). Гигроскопичность характеризует способность кожи поглощать пары воды из окружающего воздуха, и оценивается отношением разницы в массе образца после и до выдерживания над водой к его массе до испытания. Влагодатча – количество влаги, отданной увлажненным образцом после его высушивания на воздухе, оценивался отношением разницы в массе увлажненного и высушенного образцов к массе образца до испытания.

Изучение структуры образцов кож проводилось методом конфокальной лазерной микроскопии на микроскопе Olympus LEXT 4000.

### Результаты исследований и их обсуждения

Проведены исследования качества кож до, и после обработки неравновесной низкотемпературной плазмой. Физико-механические показатели готовых кож, не модифицированных низкотемпературной плазмой, соответствуют показателям ГОСТ 1875-83 «Кожа для одежды и головных уборов», (гигиенические показатели не нормируются). Плазменная модификация же позволяет улучшить физико-механические и гигиенические свойства готовых кож за счет упорядочивания структуры коллагена кожаной ткани. После обработки образцы неравновесной низкотемпературной плазмой прочность на разрыв готовых кож после покрывного крашения увеличивается на 24 %, относительное удлинение увеличивается на 20 %. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Следует отметить, что образцы, обработанные плазмой, обладают достаточно хорошей устойчивостью к сухому и мокрому трению, многократному изгибу (до 1500 изгибов в течение 15 минут). Гигиенические свойства также увеличиваются за счет образования более развитой системы пор и капилляров. Водоотталкивающие свойства кож обработанных НТП увеличиваются примерно в 2 раза, относительного контрольного образца. Увеличивается и краевой угол смачивания поверхности на 23 %. Это говорит о том, что поверхность кож стала гидрофобной. Данный эффект можно объяснить следующим образом. Под действием ВЧЕ-плазмы и при взаимодействии углеродородного газа с ионами плазмы происходит разрушение молекул углеводорода с образованием атомов и ионов углерода, а также этильных и метильных радикалов. Поток частиц плазмы осуществляет формирование активных центров на поверхности, осаждение и фиксацию углерода на поверхности кожевенного материала, создавая при этом гидрофобный слой.

С целью изучения влияния обработки ВЧЕ-плазмой на микроструктуру кожаной ткани были сделаны микрофотографии поперечного среза готовых кож. Микрофотографии были сделаны на конфокальном лазерном микроскопе. Получаемые при

этом изображения представляют собой проекции или сечения пространственной структуры и несут первичную информацию о структуре.

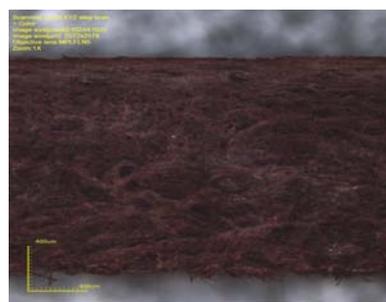
**Таблица 1 - Показатели качества готовых кож до и после ВЧЕ-плазменной модификации**

Показатели качества кож	Кожа для одежды и головных уборов (ТУ ГОСТ 1875-83)	Контр. образец	Опытн. образец
Предел прочности при растяжении, МПа, не менее	1,4-1,5	0,74	0,92
Удлинение при напряжении 10 МПа по коже, %	30-50	38	47
Устойчивость окраски кож, баллы:			
	к сухому трению	5,0	5,0
к мокрому трению	4,0	4,0	4,0
Устойчивость к многократному изгибу, баллы	не норм.	4,0 хорошо	4,0 хорошо
Массовая доля влаги, %	10 - 16	14	13
Гигроскопичность, %	не норм.	13	20
Влагоотдача, %	не норм.	12	16
Паропроницаемость водяных паров, г/м <sup>2</sup>	не норм.	487	779
Время впитывания капли воды поверхностью, сек	не норм.	3561	6134
Краевой угол смачивания, $\theta$ , °	не норм.	87	107

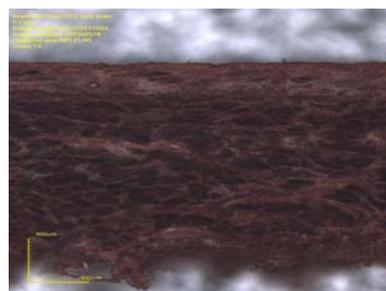
### Литература

1. У.Льюис, Л.Скуайрс, Дж.Брутон, *Химия коллоидных и аморфных веществ*, Гос.изд-во иностр.литературы, Москва, 1948, 534 с.
2. Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко, *Успехи химии*, 7, 619-637 (2008).
3. Пат. Россия 2039835 (1995).
4. Пат. Россия 2390567 (2010).

**Г. Р. Николаенко** – асп. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, egrkalimullina@gmail.com; **Г. Н. Кулевцов** – д-р техн. наук, проф. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, gkulevtsov@ Rambler.ru; **А. В. Шестов** – к.э.н., доц. каф. менеджмента и предпринимательства МГУТУ им.К.Г.Разумовского.



а



б

**Рис. 1 – Микрофотографии среза кожи, х60: а- контрольный образец, б- опытный образец**

Из рисунков, видно что, плазменная обработка позволяет добиться разволокнения структуры дермы кожной ткани, за счет достаточно высокой энергии рекомбинации плазмообразующего газа аргона, благодаря которой обеспечивается эффективная модификация кожи, происходят конформационные изменения коллагена кожи.

### Вывод

Таким образом, за счет воздействия ВЧЕ-плазмы происходит упорядочивание надмолекулярной структуры коллагена кожной ткани, благодаря чему повышаются гигиенические свойства кожи. А углерод, образующийся при распаде углеводородного газа в среде ННТП, осаждается и одновременно фиксируется на поверхности кожи, создавая при этом гидрофобный слой пролонгированного действия.

5. Г.Р. Фахрутдинова, И.Ш. Абдуллин, Е.А. Давыдов, в сб. *Современные проблемы текстильной и легкой промышленности*, Москва, 2008. С.110.
6. И.Ш. Абдуллин, Л.Н. Абуталипова, В.С. Желтухин, И.В. Красина, *Высокочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов. Теория и практика применения*, Издательство Казанского университета, Казань, 2004. 428 с.