

М. М. Гребенщикова, И. Ш. Абдуллин

ИЗМЕНЕНИЕ ГИГИЕНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЖЕВЕННОГО МАТЕРИАЛА, СВЯЗАННОЕ С ЕГО МОДИФИКАЦИЕЙ ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Ключевые слова: кожаный материал, нитриды, плазменная конденсация.

Проведено исследование зависимости характеристик кожаного материала от металла покрытия и режима нанесения, а также возможность придания натуральной коже заданных свойств. Получены образцы кожаных материалов с наноструктурированными слоями нитрида титана, нитрида гафния и меди на поверхности.

Keywords: leather material, nitrides, plasma condensation.

A study of the characteristics of leather depending on the material of the coating metal and the mode of application, and the ability to make natural skin specified properties. Samples of leather material with nanostructured layers of titanium nitride, hafnium and copper on the surface are derived.

На сегодняшний день актуальным направлением для кожаного производства является повышение качества изделий за счет внедрения новейших технологий производства или усовершенствования имеющихся.

Натуральная кожа, вырабатываемая кожаной промышленностью, не всегда отвечает всем необходимым требованиям, предъявляемым ей как материалу для ортопедии, при изготовлении изделий медицинской промышленности, а так же для целей кожаной промышленности.

Материалы, применяемые в кожаной промышленности для изготовления разнообразных изделий, должны обладать рядом свойств, повышающих эффективность их использования, оптимальность с точки зрения отношения стоимости материала к его качеству и долговечности. При этом, в результате модификации, уникальные свойства кожи, такие как паропроницаемость, влагоотдача, эластичность и прочность – должны сохраняться на прежнем уровне или улучшаться. Совмещение необходимых медицинских требований для материала с сохранением гигиенических и эксплуатационных свойств материала является актуальной задачей. Поскольку традиционные способы обработки материалов (механические, термические, химические, химико-термические, электрохимические и т.д.) не всегда применимы и обеспечивают требуемые параметры, на передний план выдвигаются электрофизические методы обработки. Перспективны плазменные технологии, направленные на улучшение внешнего вида, эксплуатационных и потребительских свойств натуральной кожи. Это высокочастотная плазменная обработка при пониженном давлении [1] и конденсация слоев из плазменной фазы.

Немаловажным фактором при проведении модификации является возможность сохранения и улучшения всех свойств материала.

Конденсация из плазменной фазы, как метод модификации натуральной кожи мало изучен, но актуален в связи с его экологичностью, уникальностью с точки зрения нанесения металлоподобных покрытий на collagen.

Основным объектом исследований выбрана кожа натуральная хромового дубления, изготовленная по ГОСТ 3674-74 «Кожа хромовая для протезов и деталей музыкальных инструментов» [2], а так же синтезированные в пароплазменной фазе металлоподобные покрытия на основе нитридов металлов [3]. Исходным материалом для синтеза нитридов был гафний металлический ТУ 001.402-2008 и титан марки ВТ1-00 по ГОСТ19807-91.

Проведено нанесение слоев из нитрида гафния, нитрида титана и меди на натуральную ортопедическую кожу. Режимы нанесения выбраны по результатам предыдущих исследований [4,5], и представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Режимы нанесения покрытий

Металл катода	Атмосфера в вакуумной камере	Металл покрытия	Сила тока на катоде, I, А	Время нанесения, τ, с
Cu	Остаточная атмосфера	Cu	65	150
Ti	Азот	TiN	75	40
Hf/Ti	Азот	HfN/TiN	75	40

Нанесение покрытий проводится без опорного напряжения. Нанесение покрытий на натуральную кожу проводилось за счет плазменной конденсации из пароплазменной фазы, которая относится к методам физического осаждения.

Покрытие на кожу наносилось на установке марки ННВ-6.6, которая используется для нанесения ионно-плазменным методом защитных, износостойких и декоративных покрытий из различных материалов (Ti, Zr, Cr, Mn, Al, Mo, W, их оксиды, нитриды и карбиды, сплавы). Особенности установки позволяют получать высококачественные однослойные и многослойные покрытия при разных температурах конденсации.

Установка состоит из вакуумной камеры, системы вращения изделий, катодного узла, катода,

стабилизирующей катушки, фокусирующей катушки, электрических источников питания дуги, опорного напряжения, напряжения очистки, источника азота, системы измерения вакуума, вакуумной системы, системы охлаждения и подогрева камеры, системы автоматики и блокировок, системы измерения токов, напряжений и контроля температуры.

При нанесении покрытий из плазменной фазы образцы размещали в вакуумной камере на вращателе, на подвесках или на поверхности сетчатого металлического барабана.

Для установления изменения различных характеристик натуральной кожи, связанных с воздействием материала покрытия и плазменной обработкой, проведено исследование нормированных характеристик ортопедической кожи из овчины хромового дубления [2, 6] с разными покрытиями. Результаты занесены в таблицу 2.

Таблица 2 – Значения химических и физико-механических показателей образцов с различными покрытиями

Наименование показателя	Образец с HfN	Образец с TiN	Образец с Cu	Контроль
Температура сваривания, °C	97	93	96	104
Массовая доля влаги, %	8,3	9,35	9,9	10,1
Массовая доля окиси хрома, %	5,31	5,26	5,1	5,8
Массовая доля золы, %	5,64	5,67	6,35	6,04
Прочность при разрыве, МПа	13,14	9,8	11,18	8,54
Относительное удлинение, %	76,3	76,2	100	55

Нанесение плазменных конденсатов металлов на кожу изменяет определенным образом ее физико-механические показатели. Температура сваривания понизилась на 7°C у образца с HfN, на 11°C у образца с TiN, на 8°C у образца с Cu в сравнении с контрольным образцом. Понизились так же и показатели массовой доли влаги и массовой доли окиси хрома обработанных образцов по отношению к контрольному образцу. Прочность при разрыве меньше у контрольного образца, чем у образцов с покрытием. Массовая доля золы уменьшается на 7% у образцов с HfN и TiN и увеличивается на 5,8% у образцов с покрытием Cu в сравнении с контролем.

Проведено исследование изменения водородного показателя натуральной кожи в зависимости от металла, наносимого на ее поверхность.

Из рис. 1 видно, что контрольный образец имеет наименьший, самый кислый уровень pH (5,07), а образцы с покрытием имеют более высокий уровень pH. Эти данные соотносятся с данными

предыдущих исследований, и могут свидетельствовать о появлении OH⁻ групп на поверхности кожи.

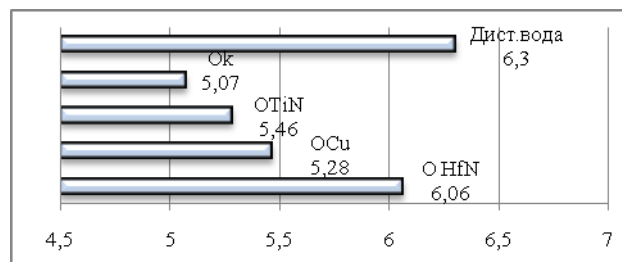


Рис. 1 – Зависимость изменений показателей pH водной вытяжки кожаной ткани образцов от метода обработки: О HfN – образцы кожаного материала с покрытием из смеси нитрида гафния и нитрида титана в соотношении 40:60; О TiN – образцы кожаного материала с покрытием из нитрида титана; О Cu – образцы кожаного материала с покрытием из меди; О_к – контрольный образец натуральной кожи по ГОСТ 3674-74

Сплошной слой металла на поверхности натуральной кожи резко снижает показатели паропроницаемости. Микроскопия поверхности образцов, а также предыдущие исследования [7] установили отсутствие сплошности слоев металла на поверхности натуральной кожи. Для подтверждения данного факта исследованы показатели паропроницаемости, гигроскопичности и влагоотдачи на образцах козлины с нанесенными из плазменной фазы конденсатами металлов. Результаты представлены в таблице 3 и на рисунке 2.

Таблица 3 – Гидрофильно-гидрофобные характеристики

Показатель	О HfN	О TiN	О Cu	О _к	ГОСТ
Гигроскопичность, %	18,9	18,96	18,8	18,6	Не нормируется
Влагоотдача, %	14,8	14,14	13,9	16,6	

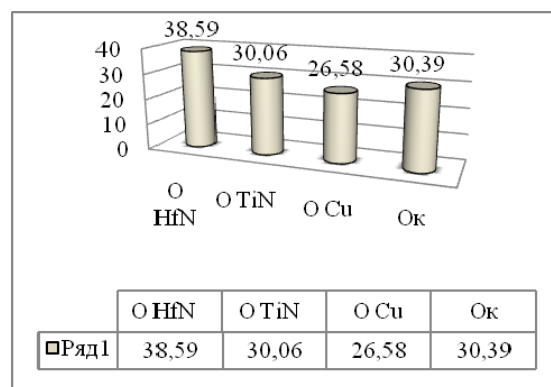


Рис. 2 – Результаты определения относительной паропроницаемости: О HfN – образцы кожаного материала с покрытием из смеси нитрида гафния и нитрида титана в соотношении 40:60; О TiN – образцы кожаного материала с покрытием из нитрида титана; О Cu – образцы кожаного материала с покрытием из меди; О_к – контрольный образец натуральной кожи по ГОСТ 3674-74

Показатели гигроскопичности и влагоотдачи не нормируются ГОСТ 3674-74, поэтому при проведении эксперимента проводят сравнение с контрольным образцом. Из таблицы 3 видно, что гигроскопичность, т.е. способность натуральной кожи как капиллярно-пористого тела поглощать влагу из воздуха у образцов с плазменными конденсатами на поверхности сохраняется на том же уровне, что и у контрольных образцов, т.е. площадь поверхности тела остается прежней, поры в поверхностных слоях не уменьшаются.

Сплошное покрытие на лицевой поверхности кожи влияет на паропроницаемость, снижая ее в 2-4 раза. В эксперименте установлено, что показатель паропроницаемости также сохраняется на уровне контрольного образца.

Таким образом, нанесение плазменных конденсатов на поверхность натуральной кожи не создает сплошного слоя, не закрывает поры и не влияет на гидрофильность и гидрофобность кожевенного материала.

В работе исследована зависимость различных характеристик кожевенного материала от металла покрытия и режима нанесения, а также возможность придания натуральной коже заданных свойств. Получены образцы кожевенных материалов с наноструктурированными слоями нитрида титана, нитрида гафния и меди на поверхности. Нанесение проведено в оптимальных режимах, которые составили: для кожи с медным покрытием: сила тока на катоде $I = 65$ А, время нанесения $\tau = 150$ с, без опорного напряжения; для нитрида гафния и нитрида титана давление $P = 1-2 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст, сила тока на катоде $I = 75$ А, время нанесения $\tau = 40$ с, без опорного напряжения.

Анализ экспериментальных данных, полученных при исследовании различных характеристик образцов кожевенных материалов с покрытием, показал:

1) Установлено, что в результате конденсации металлоподобных покрытий из плазменной фазы в результате вакуумирования и воздействия температуры массовая доля влаги в образцах падает незначительно, с 10,1 % в контрольном образце до 8,3% в образцах с покрытием из нитрида гафния, что в том числе, может входить в погрешность определения;

2) Определено, что металл и связанный с ним режим нанесения металлоподобных наноструктурированных покрытий не влияют на показатели гидрофильности-гидрофобности и паропроницаемости, т.е. можно говорить об отсутствии сплошности покрытия. Конденсация металлоподобных покрытий на натуральную кожу не нарушает структуру капиллярно-пористого тела, не уменьшает объем пор на поверхности и не снижает влаго- и парообменные процессы натурального кожевенного материала

Литература

1. Абдуллин И.Ш. Неравновесная НТП в процессах изменения физико – механических свойств натуральных кож с естественной лицевой поверхностью / И.Ш. Абдуллин, Л.Ю. Махоткина, Л.Н. Абуталипова // Тез. докл. Всерос. конф. по физике газового разряда. – Рязань, 1996.
2. ГОСТ 3674-74 Кожа хромовая для протезов и деталей музыкальных инструментов. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 7с.
3. Гребенщикова М.М. Исследование структуры и фазового состава биосовместимых плазменных конденсатов нитридов с нанофазой / М.М.Гребенщикова, И.Ш.Абдуллин, М.М.Миронов// Вестник Казанского технологического университета. – 2011.- №14 - С.80-83.
4. Гребенщикова М.М. Технология получения кожевенного материала для изделий протезно-ортопедического назначения с биологически совместимыми свойствами / М.М. Гребенщикова, И.Ш. Абдуллин, Р.А. Кайдриков, Э.Б. Гатина // Вестник Казанского технологического университета. – 2012.- №3 – С.101-103.
5. Гребенщикова М.М. Разработка рекомендаций по промышленному применению плазменных технологий для изготовления кожевенного материала и изделий повышенной биологической безопасности ортопедического и медицинского назначения / М.М.Гребенщикова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012.- №13 – С.78-81.
6. Афанасьев Р.Я. Справочник кожевника (сырье и материалы) / Р.Я. Афанасьев. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984.- 384 с.
7. Гребенщикова М.М. Исследование физических закономерностей конденсации наноразмерных структур нитридов титана и гафния на подложку из природного полимера / М.М.Гребенщикова, Е.А.Ванюкова, Р.А.Кайдриков, И.Ш.Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012.- №20, С. 37-39.