

Введение При современном ежегодном существенном росте спроса на изделия из меха российский рынок на 70-75% насыщен импортной меховой продукцией, тогда как производственные мощности отечественных предприятий, выпускающих меховую продукцию используется только на 20-25% [3]. Причина заключается в том, что российские изделия из меха значительно уступают импортным по качеству и дизайну. В связи с этим перед отечественной легкой промышленностью стоит задача повышения потребительских и декоративных характеристик изделий из меха, с одновременным улучшением эксплуатационных характеристик и атмосферо-био-коррозионной стойкости.

Постановка задачи На сегодняшний день технологии отделки изделий из меха должны обеспечивать высокие эстетические и потребительские характеристики меховой продукции, не ухудшая при этом эксплуатационных характеристик изделий из меха и их атмосферо-био-коррозионную стойкость. В связи с этим представляет интерес ННТП модификации меха на этапе отделочных операций с целью придания данной продукции заданных потребительских и декоративных свойств при единовременном улучшении физико-механических характеристик готовых меховых изделий, что существенно повышает атмосферо- и био-коррозионную стойкость. 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+10% МГц), имеет колебательную мощность от 0,1 до 10 + 15%кВт [2]. Схема ВЧИ плазменной установки показана на рис. 1[1].

Функциональная схема струйной ВЧЕ установки приведена на рис. 2 [2]. 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. Доказано, что готовой продукции из меховой овчины с помощью обработки ВЧИ плазмой можно придать заданные потребительские свойства, такие как антистатические свойства [1].

Способность любого меха накапливать в процессе выделки и последующей носки статические заряды является угрозой для здоровья людей, которые носят изделия из меха, а так же ухудшает качество волосяного покрова готового полуфабриката меховой овчины. 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. Разработан техпроцесс производства готового полуфабриката меховой овчины (табл. 1).

Таблица 1 - Схема технологического процесса производства готового полуфабриката меховой овчины обладающего антистатическими свойствами с применением плазмы ВЧИ разряда пониженного давления

| Номер операции | Описание операции             |
|----------------|-------------------------------|
| 1              | Подготовка сырья              |
| 2              | Обработка плазмой ВЧИ разряда |
| 3              | Сушка                         |
| 4              | Проверка качества             |
| 5              | Упаковка                      |

Наименование операции 1 Крашение полуфабриката меховой овчины 2 Сушка - кольцевая рамная сушилка 3 Разбивка - разбивочная машина «Люнитаз» 4 ВЧИ плазменная обработка волосяного покрова мехового полуфабриката в режиме: ( $W_p=7,5$  кВт,  $G_{ar}=0,06$  г/с,  $P=26,6$  Па,  $t=5$  мин,  $D_{цпх}=0,01$  г/с) 5 Откатка - комбинированный барабан БК - 487 6 Шлифовка - шлифовальная машина ШММК-2 7 Протряхивание - протрясной барабан 8 Глажение - ГМ- 30 9 Стрижка - стригальная машина 10 ВЧИ плазменная обработка волосяного покрова мехового полуфабриката в режиме: ( $P=26,6$  Па;  $W_p=7,5$  кВт;  $G_{ar}=0,06$  г/с;  $t=3$  мин;  $D_{цпх}=0,01$  г/с) Как видно из таблицы 2 ННТП обработка позволяет придать готовому полуфабрикату меховой овчины антистатистические свойства.

Установлено, что полуфабрикаты меховой овчины, обработанные ННТП с целью придания антистатических свойств обладают также улучшенными потребительскими свойствами, вследствие придания им антистатических свойств и улучшения физико-механических характеристик: гигроскопичность меха уменьшается на 18%, температура сваривания кожаной ткани - на 4%, прочность волоса на разрыв - на 22%, пористость уменьшается на 12%, напряженность электрического поля и плотность электрических зарядов на поверхности меха при трении равны нулю. Таблица 2 - Изменения параметров электрических свойств меховой овчины до и после обработки плазмой ВЧИ разряда ( $P=26,6$  Па;  $W_p=1,5$  кВт;  $G_{ar}=0,06$  г/с;  $t=3$  мин;  $D_{цпх}=0,01$  г/с) Наименование образца Е, В/см Q, Кл/м<sup>2</sup> ε до трения после трения до трения после трения до трения после трения усредненное значение для опытных образцов 0 0 11,97 11,99 0 0 кон-трольный 5 226 11,96 31,28 2 14

Микрофотографии волоса меховой овчины, сделанные при помощи электронной микроскопии (ТМ-1000 Hitachi Science Systems) (рис. 3) показывают, что на поверхности волосяного покрова мехового полуфабриката присутствует токопроводящее покрытие. После обработки ВЧИ разрядом чешуйки плотно прилегают друг к другу и соприкасаются краями, что приводит к уменьшению шероховатости поверхности и уменьшению коэффициента трения, за счет чего уменьшается и генерирование статических зарядов. а б в Рис. 3 - Микрофотографии поверхности волосяного покрова меха до обработки низкотемпературной плазмой, обработанного антистатиком и после обработки ВЧИ плазмой соответственно, в режиме:  $P=26,6$  Па;  $W_p=1,5$  кВт;  $G_{ar}=0,06$  г/с;  $t=3$  мин;  $D_{цпх}=0,01$  г/с; увеличение  $\times 3000$  Таким образом, ННТП модификация позволяет придать готовому полуфабрикату меховой овчины заданные потребительские свойства, такие как антистатистические свойства с одновременным увеличением атмосферо- и биокоррозионной стойкости готового изделия за счет закрытия чешуек волоса и увеличения гладкости его поверхности. Модификация с помощью ВЧЕ и ВЧИ плазмы на стадии финишной отделки позволяет варьировать потребительскими и эстетическими свойствами разных видов меха при помощи нанопокровов [10,11] с одновременным

повышением атмосферо и био-коррозионной стойкости готовых изделий [2].

Найдены два наиболее приемлемых метода металлизации: метод магнетронного напыления [6], и ионно-плазменная конденсация [7]. Оба метода позволяют наносить покрытия, состоящие из отдельных частиц материала, в качестве которого выбран титан (BT1 – 00). Данный выбор материала связан с инертностью титана, удовлетворяющей санитарно-гигиеническим требованиям, предъявляемым к готовому меховому полуфабрикату (СанПиН 2.4.7/1.1.1286-03 «Гигиенические требования к одежде для детей, подростков и взрослых», МР №29 ФЦ/2688-03). Помимо этого, титан обладает и значительной твердостью, атмосферо и био-коррозионной стойкостью, устойчивостью к разбавленным растворам большинства щелочей и кислот. В качестве плазмообразующего газа использовались: аргон и азот. Применение аргона для осаждения чистого титана позволяет нанести покрытие серебристого цвета, а использование азота способствует образованию нитрида титана, придающего покрытию золотистый оттенок. Поскольку оценка органолептических характеристик меха является в достаточной мере субъективной, критерием для выбора оптимального режима обработки являлись также прочностные характеристики волоса (рис. 4). Рис. 4 - Зависимость относительной прочности волосяного покрова после его металлизации. Получены оптимальные режимы напыления: для ионно-плазменной конденсации =2,5 мин;  $P=0,6$  Па;  $U_{оп}=10$  В;  $I=65$  А; и для магнетронного распыления =20 мин;  $P_{раб}=0,023$  Па;  $U=449$  В;  $I=280$  мА;  $L=12$  см. Внешний вид волосяного покрова с металлическим покрытием и без него представлен на рис. 5, из которого видно, что данная модификация обеспечивает меху улучшенные органолептические характеристики, такие как: рассыпчатость, мягкость, эстетичный внешний вид. а) б Рис. 5 - Внешний вид волосяного покрова с металлическим покрытием и без него (×1): а) мех каракуля; б) мех норки. Морфология поверхности волосяного покрова исходного и обработанного образцов исследовалась с помощью электронной микроскопии (рис.6), из рисунка видно, что поверхность обработанного волоса отличается более гладкой и ровной поверхностью [4]. а) без нанопокрывтия б) с нанопокрывтием Рис. 6 - Микрофотографии волоса норки (увеличение ×5000) Для количественной оценки шероховатости поверхности волосяного покрова до и после обработки применялся метод прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии (сканирующий зондовый микроскоп MultiMode V фирмы Veeco (рис. 7)) [5]. а) без нанопокрывтия б) с нанопокрывтием Рис. 7 - АСМ изображение топографии поверхности образца волоса норки. Проведенный элементный анализ образцов волосяного покрова мехового полуфабриката подтвердил присутствие в опытном образце титана в количестве 5,25%. Энергодисперсионные спектры приведены на рисунках 8 и 9. Элемент Весовой % С 45,14 О 28,47 Na 1,08 Al 0,18 S 16,04 Cl 1,70 Ca 0,37 Ti 5,25 Cr 1,76 Итого 100 Рис. 8 - Энергодисперсионный спектр волосяного покрова меха с нанопокрывтием из металла В итоге

разработана технологическая схема отделки меха с помощью плазмохимической модификации. По указанным схемам (табл. 3) получены меховые полуфабрикаты: из шкурок ондатры и из шкурок кролика [8]. Важность повышения износостойкости кроличьего меха связана с тем, что при своих высоких теплоизолирующих свойствах, он достаточно быстро изнашивается. Срок носки кроличьего меха составляет всего 2 сезона (при продолжительности сезона 4 месяца). Элемент Весовой % C 46,97 O 29,78 Na 1,64 Al 0,29 S 17,01 Cl 1,94 Ca 0,48 Cr 1,89 Итого 100 Рис. 9 - Энергодисперсионный спектр волосяного покрова меха без нанопокрывтия

Таблица 3 - Схема создания прочного и одновременно эластичного мехового полуфабриката, с гидрофобной поверхностью с применением плазмохимической модификации, схема создания меховых материалов ассортимента средней стоимости с улучшенными физическими и механическими свойствами, а также высокой бактерицидностью с применением плазмохимической модификации и наноматериалов

Номер операции

Создание прочного, эластичного мехового полуфабриката, с гидрофобной поверхностью

Создание меховых материалов ассортимента средней стоимости с улучшенными физическими и механическими свойствами, а также высокой бактерицидностью

1. Традиционная технология выделки мехового полуфабриката

Традиционная технология выделки мехового велюра

2. Плазменная модификация мехового п/ф в среде аргона в режиме:  $G_{Ar} = 0,04$  г/с,  $P = 26,6$  Па,  $W_p = 1,54$  кВт,  $t = 5$  мин

Плазменная модификация мехового п/ф в среде аргона в режиме:  $G_{Ar} = 0,04$  г/с,  $P = 26,6$  Па,  $W_p = 1,54$  кВт,  $t = 5$  мин

3. Плазменная модификация мехового п/ф в среде азота в режиме:  $G = 0,04$  г/с;  $P = 26,6$  Па;  $t = 7$  мин,  $W_p = 1,54$  кВт

Плазменная модификация мехового п/ф в среде азота в режиме:  $G = 0,04$  г/с;  $P = 26,6$  Па;  $t = 7$  мин,  $W_p = 1,54$  кВт

4. Плазменная модификация мехового п/ф в среде пропана в режиме:  $G = 0,04$  г/с;  $P = 26,6$  Па;  $t = 5$  мин,  $W_p = 1,66$  кВт

Обработка мехового п/ф наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы в режиме:  $W_p = 0,5$  кВт,  $G = 0,06$  г/с;  $t = 1$  мин;  $S_{раствора} = 0,1\%$ .

Плазмохимическая обработка мехового полуфабриката из шкурок кролика по предложенной схеме позволяет: увеличить прочность кожаной ткани на 61%, увеличить прочность волосяного покрова на 17%, повысить эластичность кожаной ткани без ухудшения других качественных характеристик. Кожаная ткань ондатры отличается сильно развитым сосочковым слоем, что обусловлено тем, что у большей части шкур волосяной покров находится на разных стадиях линьки. Такое положение является основной причиной образования «сквозняка» и рыхлости кожаной ткани мехового полуфабриката. В совокупности данные факты приводят к снижению качества меха [9].

Плазмохимическая обработка мехового полуфабриката из шкурок ондатры по предложенной схеме позволяет: увеличить прочность кожаной ткани на 100-200%, увеличить прочность волосяного покрова на 20%, улучшить эластические характеристики кожаной ткани, обеспечить поверхности материала гидрофобность (время впитывания

капли увеличивается на 100%) без ухудшения других качественных характеристик [2]. Обработка ННТП мехового велюра позволяет получить меховые материалы ассортимента средней стоимости с улучшенными физическими и механическими свойствами, а также высокой бактерицидностью. С помощью данной технологии удастся получить меховой велюр с улучшенными физико-механическими свойствами: температура сваривания повышается на 5 0С, нагрузка при разрыве 1,9 раз, устойчивость окраски к сухому трению на 1 балл. Таким образом, данные электронной микроскопии показывают, что чешуйки волосяного покрова полуфабриката меховой овчины за счет модификации ННТП плотно прилегают друг к другу и тем самым, уменьшается шероховатость поверхности, а вследствие этого и трение. В результате удастся получить меховую овчину не только с улучшенными физико-механическими свойствами, но и с антистатистическими свойствами, за счет совокупности которых атмосферо- и био-коррозионная стойкость меховой овчины значительно улучшается. На микрофотографиях различных видов меха, после ННТП модификации с нанесением нанопокровов наблюдается такая же картина, как и в случае обработки полуфабриката меховой овчины с целью придания ему антистатистических свойств – поверхность волоса становится более гладкой, физико-механические и прочностные его характеристики значительно повышаются. Как следствие, также достигается повышение атмосферо-биокоррозионной стойкости меха с одновременным улучшением его потребительских и эстетических характеристик. Заключение Установлено, что применение ННТП обработки в ВЧЕ и ВЧИ разрядах позволяет не только улучшить потребительские свойства меха, такие как антистатистические свойства, но и придать разным видам меха новые декоративные, потребительские свойства с одновременным повышением атмосферо-биокоррозионной стойкости. Также установлено, что при помощи нанопокровов из частиц металла можно получить изделия с новыми декоративными свойствами и одновременным улучшением его потребительских характеристик и атмосферо-био-коррозионной стойкости.