

Введение Одна из важнейших особенностей современной российской экономики - крайне низкий уровень развития комплекса отраслей по производству высококачественных потребительских товаров. За годы рыночных преобразований объем промышленного производства товаров народного потребления значительно сократился. В наибольшей степени это касается отрасли легкой промышленности, в частности кожевенных производств. Резкое сокращение выпуска кожевенной продукции связано с катастрофическим падением объемов производства и неспособностью российских предприятий конкурировать с дешевыми импортными товарами, заполнившими российский рынок. Большое место в структуре рыночного ассортимента занимает продукция производственно-технического и специального назначения, в том числе специальная одежда и обувь. Традиционно, изделия для экипировки сотрудников военно-промышленных, нефтегазодобывающих комплексов изготавливают из натуральной кожи. Натуральная кожа - это биополимер, обладающий достаточно высокими эксплуатационными свойствами, что выгодно отличает ее от других материалов. Однако чрезвычайно тяжелые условия эксплуатации изделий из натуральной кожи специального назначения, могут значительно ухудшить их качество. Натуральная кожа - типичный гидрофильный материал, и соответственно имеет низкие показатели водоотталкивания и не устойчива к воздействию агрессивных сред. Эти факторы ограничивают применение натуральной кожи для изготовления изделий специального назначения [1]. Существует огромное многообразие методов гидрофобизации натуральных кож специального назначения. Данные методы основаны на применении химических продуктов-гидрофобизаторов, которые вводятся в кожу в процессах выделки, либо наносятся сплошной пленкой на готовую кожу. Обработка натурального материала данными продуктами позволяет создать гидрофобную поверхность кожи, однако эффект гидрофобизации не устойчив во времени, и имеет тенденцию снижения в процессе эксплуатации изделия. Кроме того, химические гидрофобизаторы заполняют поры и капилляры натуральной кожи, создают эффект «закупоренности» и в результате значительно снижаются гигроскопические свойства натуральной кожи. Влажная среда во внутриобувном и пододежном пространстве приводит к развитию деятельности микроорганизмов, что отрицательно сказывается на здоровье сотрудников специальных подразделений и приводит к биоразрушениям кожевенного материала [1]. Таким образом, получение гидрофобных кож специального назначения с повышенными эксплуатационными свойствами без химической модификации материалов, является одновременно важной и технически сложной задачей кожевенной промышленности. Теоретическая часть

Гидрофобизация - процесс придания материалам гидрофобных свойств. Гидрофобность материалов во многом определяется свойствами и структурой поверхностного слоя [2]. Считается, что создание гидрофобной поверхности

материала возможно, за счет применения низкоэнергетических покрытий, которые обеспечивают водо-, масло-, и грязеотталкивающие свойства [3]. В настоящее время эти свойства объединяются термином лиофобные характеристики [3]. Леофобная модификация материала подразумевает снижение поверхностной энергии материала. Условно принято считать, что устойчивый гидрофобный эффект достигается при уменьшении показателя поверхностного натяжения до 40 мДж/м², олеофобность возникает при снижении поверхностной энергии до 20 мДж/м², и супергидрофобность при 10 мДж/м² [4]. Фильность или фобность поверхностных слоев принято оценивать по значению краевого угла смачивания θ [2-4]. Для каждого конкретного материала (системы твердое тело - жидкость) равновесный краевой угол смачивания имеет определенное значение. Традиционно, к гидрофобным относят материалы и покрытия, угол смачивания которых водой и водными растворами превышает 90°. Гидрофильные материалы характеризуются показателем краевого угла смачивания менее 90°. Большинство авторов рассматривают процесс смачивания на примере капли жидкости, нанесенной на поверхность твердого тела (рис. 1).

σ θ σ Рис. 1 - Капля жидкости, нанесенная на поверхность твердого тела; где $\sigma_{ж-г}$ - поверхностное натяжение на границе раздела жидкость-газ; $\sigma_{т-ж}$ - поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело-жидкость; $\sigma_{т-г}$ - поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело-газ; θ - краевой угол смачивания

Гидрофобизацию кож можно проводить на различных стадиях обработки и отделки. На стадии гидрофобизации кожу обрабатывают различными химическими препаратами. Обработка этими препаратами должна обеспечивать коже устойчивый гидрофобный эффект, сохраняя при этом высокие гигиенические и эксплуатационные свойства, позволяя коже «дышать». В настоящее время в качестве гидрофобизаторов в производстве кож используют различные материалы [5-6]. Традиционно их подразделяют на 2 типа: 1) Препараты для объемной гидрофобизации, образующие на поверхности материала эмульсии типа вода в масле, которая препятствует проникновению воды в кожу. Чаще всего эти соединения вводят в кожу вместе с жировыми веществами. Это такие вещества как эфиры жирных кислот и ее производных, производные оксикарбоновых кислот, оксиэтилированные жирные кислоты, азотсодержащие соединения и т.д. 2) Препараты для поверхностной гидрофобизации, принцип действия которых основан на наличии большего, чем у воды поверхностного натяжения. К ним относят соли металлов, металлокомплексные соединения, полидиметилсилоксановые каучуки, фторкарбоновые смолы, фторсодержащие силаны, комбинации солей алюминия с парафином или воском и т.д. Вышеописанные способы гидрофобизации кожевенных материалов основаны на теории создания, на поверхности материала покрытия типа «вода в масле», либо пленочного покрытия, затрудняющего проникновение воды в кожу. Однако при этом не учитываются

гигиенические свойства кожи, которые могут снизиться из-за закупоривания пор и капилляров гидрофобными компонентами. Также, многие авторы не учитывают факт того, что в процессе носки изделия из обработанной кожи, гидрофобное покрытие может разрушиться, и не исследуют зависимость эффекта гидрофобизации во времени в процессе эксплуатации. В условиях бурного развития научно-технологического процесса, актуальным является переход от традиционных способов обработки кожевенных материалов, к перспективным инновационным методам, позволяющим изменять свойства натуральных материалов не прибегая к использованию токсичных химических препаратов, неэффективного громоздкого оборудования и т.д. Широко изучаемые в последние годы методы плазменной обработки натуральных капиллярно-пористых материалов активно внедряются в кожевенное производство, так как относятся к сухим, экологически чистым процессам, не требующим использования растворов. Плазменные методы модификации материалов потенциально являются экологически чистыми. Основными целями модификации материалов неравновесной низкотемпературной плазмой (ННТП) являются сокращение лимитирующих стадий процесса получения продукции с улучшенными свойствами, не достигаемыми при традиционной технологии, уменьшение габаритов оборудования и расхода материалов, улучшение экономических, эргономических и экологических характеристик оборудования, обеспечение мониторинга процессов. В ряде работ [7-9] изложены способы модификации свойств различных биополимеров с использованием низкотемпературной плазмы ВЧ-разряда. Разнообразные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при обработке пористого материала в плазме высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления осуществляется не только приповерхностная, но и объемная модификация. Исследования, проведенные методом электронной микроскопии, доказали, что внутри пор и капилляров обрабатываемого материала, возникает несамостоятельный разряд, который приводит к взаимному разделению элементов структуры, в результате чего происходит перераспределение пористости и упорядочивание надмолекулярной структуры коллагена кожевенного материала. Данный факт положен в основу изучения влияния плазменных методов обработки кожевенных материалов специального назначения, с целью повышения их качественных характеристик.

Экспериментальная часть Для исследования влияния обработки неравновесной низкотемпературной плазмой на получение гидрофобной кожи специального назначения в качестве объектов воздействия плазмы выбран одежный краст из шкур овчины, выработанный по типовой методике ООО «Шеморданский промкомбинат» с. Шемордан, Сабинский район, РТ (Россия). Образцы кож из шкур овчины прошли процессы и операции покрывного крашения с использованием отделочных материалов вышеназванных фирм. Затем образцы

кож подверглись воздействию ННТП в диапазоне режимов: $U_a=2-8$ кВ, $I_a=0,25-0,75$ А, $P=13,3-60$ Па; $G=0,01-0,06$ г/с, $f=13,56$ МГц, плазмообразующий газ: смесь газов - аргон и пропан/бутан, в соотношении 70:30. Критерием оценки гидрофобности поверхности кожи является показатель краевого угла смачивания, определяемый на приборе Easy Drop. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние плазменной обработки на краевой угол смачивания кож специального назначения № образца

Краевой угол смачивания поверхности кожи специального назначения, °	Без плазменной обработки	После плазменной обработки
1	90	130
2	91	131
3	91,5	132
4	92	130,5
5	90,5	133
6	91	134
7	92	134
8	91,5	133
9	91	132,5
10	90	134

Как видно из таблицы, плазменная обработка приводит к повышению краевого угла смачивания поверхности кожи на 40-45 %. В процессе плазменной обработки происходят структурные изменения коллагена кожевенного материала. ННТП обработка пониженного давления позволяет проводить объемную модификацию кожи, в результате чего одновременно происходят 2 процесса: обработка во внутренней пористой структуре материала, определяющаяся объемной модификацией пор и обработка поверхностного слоя. Внешняя поверхность материала подвергается низкоэнергетичной ионной бомбардировке со стороны слоя положительного заряда плазмы. Такое воздействие влечет за собой распад плазмообразующего углеводородного газа на углерод и этильные и метильные радикалы, что обеспечивает создание гидрофобного слоя на поверхности кожевенного материала. Благодаря предварительной вакуумизации в порах кожной ткани происходит вытеснение воздуха плазмообразующим газом и в процессе плазменной обработки в порах кожевенного материала образуется несамостоятельный газовый разряд. Молекулы и радикалы распавшегося углеводородного газа, аналогично процессам, происходящим на поверхности образца, адсорбируются на поверхности пор, что приводит к усилению эффекта гидрофобизации. В связи с тем, что условия эксплуатации кожевенных изделий специального назначения отличаются циклическими атмосферными воздействиями (осадки, повышенная влажность и т.д.), возникает вопрос устойчивости полученного гидрофобного эффекта во времени в процессе эксплуатации. Поэтому образцы кож из шкур овчины (контрольные и обработанные в ННТП пониженного давления) подвергались многократному изгибу на приборе ИКП-2, что имитирует процесс носки изделия. Эксперимент проводился в течение 3 недель: образцы кож подвергались воздействию, после чего фиксировалось время впитывания капли дистиллированной воды поверхностью кожи (экспресс метод определения гидрофобных свойств кожи). Как показали результаты исследования, время впитывания капли воды поверхностью кожи необработанных образцов имеют тенденцию к снижению в процессе эксплуатации, тогда как, обработанные в ННТП образцы кож имеют пролонгированный эффект во времени. Поиск оптимальных параметров ННТП

обработки для получения гидрофобных кож специального назначения проводился путем планирования эксперимента по параметрам плазменной модификации: напряжение на аноде $U_a=2-8\text{ кВ}$, сила тока $I_a=0,25-0,75\text{ А}$ и продолжительность обработки $t = 2-14$ мин. Определяющим параметром выбран показатель краевого угла смачивания поверхности кожи. С помощью пакета программ Statistica 6.0 проведен расчет оптимальных параметров плазменной модификации образцов кож из шкур овчины. Результаты оптимизации режимов ННТП обработки представлены на рис. 2, 3 и 4. Рис. 2 - Оптимизация режимов ННТП обработки кожи специального назначения из шкур овчины в плазмообразующем газе аргон/пропан-бутан (70:30), $U=5\text{ кВ}$, $P=26,6\text{ Па}$, $G=0,04\text{ г/с}$. Функция отклика - краевой угол смачивания поверхности кожи. Переменные - сила тока на аноде и продолжительность обработки По результатам оптимизации трех параметров ННТП обработки (напряжение на аноде, сила тока на аноде и продолжительность обработки) кож специального назначения в плазмообразующем газе аргон/пропан-бутан (70:30) выбраны режимы обработки, которые позволяют получить максимальный гидрофобный эффект. Оптимальные параметры ННТП обработки для получения гидрофобных кож специального назначения представлены в таблице 2. Представленные в таблице 2 режимы ННТП обработки позволяют повысить краевой угол смачивания кож из шкур овчины на 41 %. Далее проведено исследование по определению кислотно-основных свойств поверхности образцов кож специального назначения из шкур овчины спектрофотометрическим методом по адсорбции индикаторов из водной среды и рассчитаны значения функций кислотности для каждого из образцов. Рис. 3 - Оптимизация режимов ННТП обработки кожи специального назначения из шкур овчины в плазмообразующем газе аргон/пропан-бутан (70:30), $I=0,35\text{ А}$, $P=26,6\text{ Па}$, $G=0,04\text{ г/с}$. Функция отклика - краевой угол смачивания поверхности кожи. Переменные - напряжение на аноде и продолжительность обработки Рис. 4 - Оптимизация режимов ННТП обработки кожи специального назначения из шкур овчины в плазмообразующем газе аргон/пропан-бутан (70:30), $t=5\text{ мин}$, $P=26,6\text{ Па}$, $G=0,04\text{ г/с}$. Функция отклика - краевой угол смачивания поверхности кожи. Переменные - напряжение на аноде и сила тока на аноде Таблица 2 - Оптимальные режимы ННТП обработки кож специального назначения из шкур овчины

Параметры ННТП обработки	Кожа из шкур овчины
Напряжение на аноде, кВ	6
Сила тока на аноде, А	0,55
Продолжительность обработки, мин	6
Давление в камере, Па	26,6
Расход плазмообразующего газа, г/с	0,04
Частота генератора	13,56

Для дифференциации кислотно-основных центров поверхности применяли метод адсорбции индикаторов Гамета из водных сред. Набор исследуемых индикаторов регистрировал кислотно-основные центры в диапазоне кислотности от - 4,2 до 12,8 рКа. В качестве дисперсионной среды использовали деионизированную воду, считая, что исследования в водной среде логичны, поскольку по своей природе, близки к естественному процессу гидратации. Как

показали результаты исследования, поверхности кож характеризуются основными центрами Льюиса с $pK_a = 4,1$, брэндстедовскими кислотными центрами, при $pK_a = 2,1$ и брэндстедовскими основными центрами при $pK_a = 7,7, 8,8, 10,5$. На поверхности образцов, обработанных в ННТП наблюдается снижение количества центров при $pK_a = 4,1$ в 2 раза, а также уменьшается количество брэндстедовских основных центров приблизительно в 2-3 раза, что свидетельствует о потере поверхностных гидроксильных групп, которые отвечают за сродство кожевенного материала с водой. В связи с тем, что существующие способы гидрофобизации неуклонно ведут к снижению гигиенических показателей, далее проводилось исследование влияния ННТП обработки на гигиенические свойства кож специального назначения из шкур овчины. Исследовались следующие показатели, характеризующие гигиенические свойства кож: паропроницаемость, гигроскопичность, влагоотдача и пористость. В таблице 3 представлены основные показатели, характеризующие гигиенические свойства контрольных и опытных образцов кож.

Таблица 3 - Влияние наночастиц серебра и ННТП обработки на гигиенические свойства кожи	
Наименование показателя	Кожи из шкур овчины
Контр.	Опыт.
Паропроницаемость, г/см ²	480 870
Гигроскопичность, %	13 20
Влагоотдача, %	12 16

Полученные данные свидетельствуют о том, что воздействие неравновесной низкотемпературной плазмы не ухудшает гигиенические свойства кожи, а наоборот увеличивает значения показателей паропроницаемости на 70-80%, гигроскопичности и влагоотдачи на 50-70%. Также увеличивается пористость кожи на 30-40%. Гигиенические характеристики кожи повышаются за счет того, что в процессе ННТП-обработки материал модифицируется во всем объеме, вследствие чего происходит перераспределение и упорядочивание пор и капилляров кожевенного материала. Заключение На основе полученных экспериментальных исследований можно сделать вывод, что неравновесная низкотемпературная плазменная обработка позволяет значительно повысить качество производимой продукции специального назначения, не прибегая к применению химических веществ. Установлено, что обработка готовых кож специального назначения в ННТП пониженного давления в ВЧЕ разряде в оптимальных режимах $P=26,6$ Па, $G=0,04$ г/с, плазмообразующий газ: смесь газов аргон/пропан-бутан (70:30), $f=13,56$ МГц, для кож из шкур овчины $U_a=6$ кВ, $I_a=0,55$ А, $t=6$ мин приводит к созданию на поверхности и в объеме кожевенного материала гидрофобных свойств, при одновременном увеличении гигиенических показателей кожи. После обработки в ННТП краевой угол смачивания кож повышается на 35-50 %, и сохраняется на том же уровне в течение 7 недель, паропроницаемость кож из шкур овчин увеличивается на 81,5%.