

УДК 675.03:006.354

**ГИДРОФОБИЗАЦИЯ КОЖ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ
ОБРАБОТКИ НЕРАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ****Николаенко Г. Р., Шестов А. В., Кулевцов Г. Н.**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», РФ, г. Казань

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, что после обработки кож специального назначения в потоке ННТП повышаются гигиенические показатели обрабатываемого материала за счет перераспределения пористости и упорядочивания надмолекулярной структуры коллагена.

Ключевые слова: гидрофобизация, натуральная кожа, низкотемпературная плазма, гигиенические свойства, паропроницаемость

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 водосопротивляющимися, 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 исследования

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 перспективно применение физических, электрических и электроразлических 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: напряжение на аноде $U = 5 \text{ kV}$, давление в разрядной камере $P = 33,8 \text{ Па}$, расход газа $G = 0/04 \text{ г/с}$, 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 капля» 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. Влагоддача – 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, растровом электронном микроскопе Phenom.

Результаты исследования и их обсуждение

Проведены исследования качества кож до, и после обработки ННТП. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Из таблицы видно, что 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 кожной ткани. После обработки образцов неравновесной низкотемпературной плазмой прочность на разрыв готовых кож после покрывного крашения увеличивается на 24 %, относительное удлинение увеличивается на 20 %. Также 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 ННТП 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 углеводородного 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.

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	Исходные образцы	Модифицированные образцы
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	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 ²	не норм.	487	779
Время впитывания капли воды поверхностью, сек	не норм.	3561	6134
Краевой угол смачивания, $\theta, ^\circ$	не норм.	87	107

Проведена работа по исследованию зависимости времени впитывания капли воды поверхностью кожи от времени ее эксплуатации. Под эксплуатацией в данном случае понимается опытная носка. Эксперимент проводился в течении 70 суток. Образцы кож подвергались многократному изгибу на приборе ИКП-2 в течение 15 минут, что имитирует опытную носку изделия из данного вида кожи.

Результаты исследований представлены на рисунке 1.

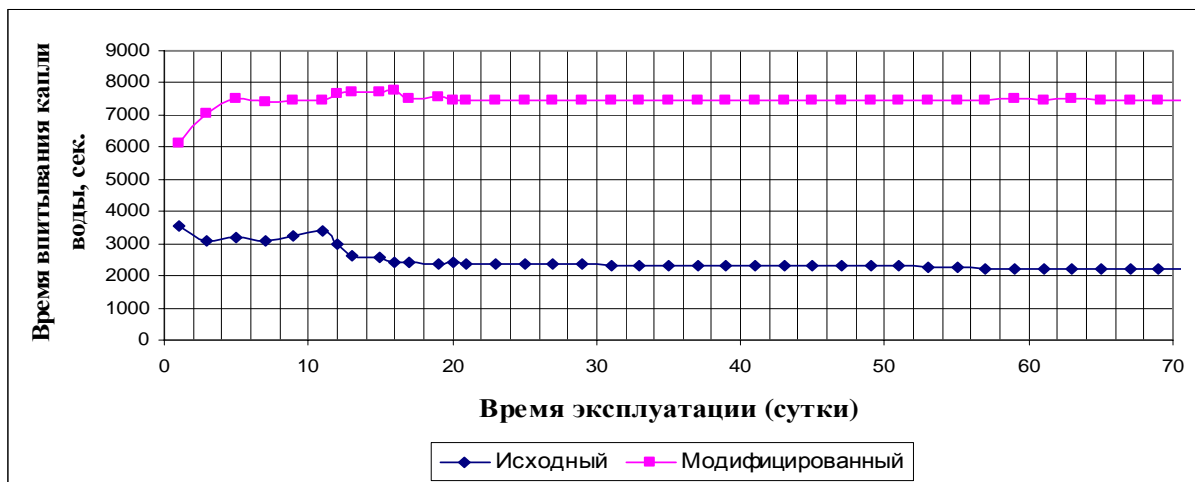


Рис. 1. Зависимость времени впитывания капли дистиллированной воды поверхностью кож от времени ее эксплуатации

Из рисунка видно, что исходные образцы кож со временем теряют свои водоотталкивающие свойства. Это становится заметно уже на третий день эксплуатации кожи. Однако, опытные образцы не только сохраняют свои гидрофобные свойства, но даже имеют тенденцию постепенного их увеличения.

С целью изучения влияния обработки ВЧЕ-плазмой на микроструктуру кожевой 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.

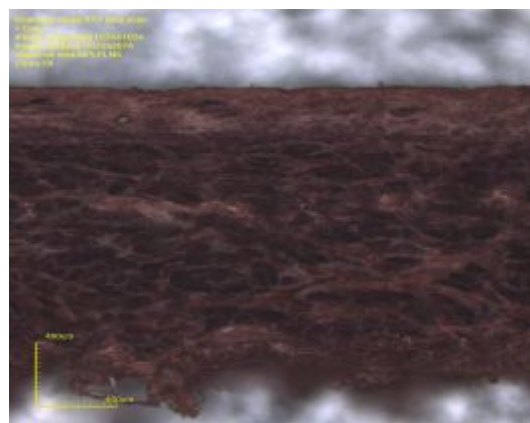
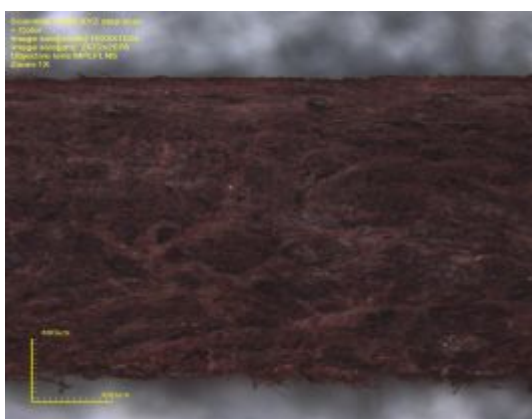


Рис. 2. Микрофотография среза кожи, исходный образец, х60
Рис. 3. Микрофотография среза кожи, модифицированный, х60

Из рисунков, видно что, плазменная обработка позволяет добиться разволокнения структуры дермы кожевой ткани, за счет достаточно высокой энергии рекомбинации

плазмообразующего газа аргона, благодаря которой обеспечивается эффективная модификация кожи, происходят конформационные изменения коллагена кожи.

Выводы

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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия коллоидных и аморфных веществ, У. Льюис, Л. Скуайрс, Дж. Брутон, 1948, Гос. изд-во иностр. литературы, Москва, перевод с англ. Н.И. Никурашиной под ред. проф. С.А. Гликмана, 534 с.
2. Бойнович Л.Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко [Текст] // Успехи химии. – 2008. - № 7. – С.619-637.
3. Патент 2039835. Способ выработки гидрофобных кож / М.И. Кунц, Н.Д. Абрамчук, Е.М. Кириченко, Н.А. Кривошеева; заявитель и патентообладатель Бобруйский арендный кожевенный комбинат. – № 93055065/12; заявл. 10.12.1993; опубл. 20.07.1995.
4. Патент 2390567. Способ гидрофобизации кожевенно-мехового полуфабриката / А.М. Музафаров, О.А. Серенко, А.М. Мышковский, Л.Н. Никитин, Л.М. Полухина, Н.В. Евсюкова; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова. – № 2008148190/12; заявл. 09.12.2008; опубл. 27.05.2010.
5. Фахрутдинова Г.Р. Исследование изменения структуры натуральной кожи модифицированной низкотемпературной плазмой / Г.Р. Фахрутдинова, И.Ш. Абдуллин, Е.А. Давыдов // Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы текстильной и легкой промышленности». Тезисы докладов. – Москва, 2008. – С.110.
6. Абдуллин И.Ш. Высокочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов. Теория и практика применения /

И.Ш. Абдуллин, Л.Н. Абуталипова, В.С. Желтухин, И.В. Красина – Казань:
Издательство Казанского университета, 2004. – 428 с.

Ніколаєнко Г. Р., Шестов А. В., Кулєвцов Г. М.

Гідрофобізація шкір спеціального призначення за допомогою обробки нерівноважною низькотемпературною плазмою

Досліджено вплив обробки нерівноважної низькотемпературної плазми (ННТП) на водовідштовхувальні властивості готової шкіри спеціального призначення. Підібрано оптимальні режими плазмової модифікації, при якій створюється гідрофобна поверхня шкіри, пролонгованої дії. Встановлено, що після обробки шкір спеціального призначення в потоці ННТП підвищуються гігієнічні показники оброблюваного матеріалу за рахунок перерозподілу пористості та впорядкування надмолекулярної структури колагену.

Ключові слова: гідрофобізація, натуральна шкіра, низькотемпературна плазма, гігієнічні властивості, паропроникність

Nikolaenko G. R., Shestov A. V., Kulevtsov G. N.

Hydrophobization (water-proofing) of leather for special purpose by means of processing by Nonequilibrium Low-Temperature Plasma

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.

Keywords: hydrophobization, natural leather, low-temperature plasma, hygienic characteristics, water vapor permeability