

УДК 675.035

DOI 10.47367/0021-3497_2022_1_187

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ
НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ДЕРМЫ ШКУР ЛОСОСЯ***

**STUDY OF PLASMA TREATMENT EFFECT
ON THE THERMAL STABILITY OF THE DERMIS OF SALMON SKINS**

Д.К. НИЗАМОВА, Г.Р. РАХМАТУЛЛИНА, В.П. ТИХОНОВА, Р.Ф. АХВЕРДИЕВ

D.K. NIZAMOVA, G.R. RAKHMATULLINA, V.P. TIKHONOVA, R.F. AKHVERDIEV

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)

(Kazan National Research Technological University)

E-mail: nizamova.darya.93@mail.ru

Возможность использования шкур рыб в качестве альтернативы классическим видам кожевенного сырья исследовалась давно, однако отсутствует единая технология производства кож из шкур рыб и нормативные документы на данный вид эксклюзивного материала. Кожа из шкур рыб по своим физико-механическим свойствам не уступает козам из шкур крупного рогатого скота, овчины и т.д., кроме того, по эстетическим свойствам она существенно превосходит кожу из классического сырья. В данной ра-

* Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Нанотехнологии и наноматериалы" ФГБОУ ВО "КНИТУ".

боте исследованию подвергались шкуры лосося. При этом в качестве инструмента модификации дермы применялся поток неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления. В результате проведенной работы установлено снижение температуры сваривания после процессов золеня, пикелевания и увеличение температуры сваривания дермы после процессов хромирования и дубления. Следовательно, плазменная обработка шкур лосося способствует лучшему разделению структуры дермы в подготовительных процессах, за счет разрыва слабых связей, и вследствие этого более качественному проведению процессов хромирования и дубления. Полученный полуфабрикат имеет повышенную термостабильность дермы, что подтверждается методом синхронного термического анализа.

The possibility of using fish skins as an alternative to classical types of leather raw materials has been studied for a long time, but there is no unified technology for the production of leather from fish skins and regulatory documents for this type of exclusive material. In terms of its physical and mechanical properties, leather from fish skins is not inferior to leather from skins of cattle, sheepskin, etc., in addition, in terms of aesthetic properties, it significantly surpasses leather from classical raw materials. In this work, salmon skins were studied. A low-pressure, nonequilibrium low-temperature plasma flow was used as a tool for modifying the dermis. As a result of this work, a decrease in the welding temperature after ashing and pickling processes and an increase in the temperature of derma welding after chroming and tanning processes were found. Consequently, plasma treatment of salmon skins contributes to better separation of the structure of the dermis in the preparatory processes, due to breaking of weak bonds, and as a consequence, a better quality of chroming and tanning processes. The resulting semi-finished product has an increased thermal stability of the dermis, which is confirmed by the method of synchronous thermal analysis.

Ключевые слова: дерма шкур рыб, лосось, неравновесная низкотемпературная плазма, температура сваривания, термический анализ.

Keywords: dermis of fish skins, salmon, nonequilibrium low-temperature plasma, welding temperature, thermal analysis.

Введение

Применение неравновесной низкотемпературной плазмы (ННТП) пониженного давления для модификации кож из классических видов сырья, таких как крупный рогатый скот, овчина, козлина и т.д., исследовано во многих работах [1...3]. Однако плазменная модификация кож из экзотического сырья малоизучена.

Плазменная технология относится к сухим, экологически чистым процессам, не требующим использования растворов. С ее помощью можно решить ряд задач:

- придать поверхности капиллярно-пористых материалов адгезионные свойства, необходимые для нанесения покрывных композиций;

- улучшить технологические и потребительские свойства кожи (регулировать гидрофильность, увеличить грязеотталкивание, уменьшить усадку, отдушистость и т.д.);

- удалить органические соединения;

- улучшить физико-механические свойства кожи.

Методы

После каждого жидкостного процесса определяли температуру сваривания дермы. Согласно ГОСТ 938.25–73 образцы дермы длиной 50 мм и шириной 3 мм закрепляли одним концом на неподвижный крючок стержня, а другим – на крючок, соединенный с ниткой. Термометр укрепляли на штатив и помещали в стакан с водой.

Воду в стакане медленно нагревали (не более 5°C в минуту) и отмечали показания термометра, при котором происходит деформирование образца [4], [5].

Термический анализ проводился при помощи метода синхронного термического анализа (термогравиметрия (ТГ) – ДТГ, ДСК), при котором регистрировали изменение массы образца в зависимости от температуры. Программное обеспечение позволило проводить расчеты по кривым без остановки эксперимента. Можно достаточно точно определить, является ли тепловой эффект реакцией разложения, окисления или фазовым переходом. В работе использовали термоанализатор SDT Q 600 [6].

Результаты и обсуждения

В работе исследовали влияние плазменной модификации на изменение степени структурирования дермы шкур рыб. В качестве объекта исследования рассматривали шкуру лосося. Входные параметры плазменной установки варьировали в следующих пределах: напряжение на аноде (U_a) 1...8 кВ; сила тока (I_a) 0,3...0,9 А, рабочее

давление в разрядной камере (P) 26,6 Па; расход плазмообразующего газа (G) 0,04...0,08 г/с; частота генератора (f) 13,56 МГц, продолжительность обработки (t) 1...9 мин. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон. Образец, обработанный неравновесной низкотемпературной плазмой, далее в работе будет называться опытным образцом, а не обработанный – контрольным образцом.

С помощью программы Статистика определили оптимальный режим плазменной модификации дермы шкур лосося: $U=4,5$ кВ, $I=0,62$ А, $P=26$ Па, $G=0,04$ г/с, $t=3$ мин. Плазменную обработку осуществляли в сырье. Для исследования влияния ННТП пониженного давления на термостабильность исследуемых материалов, на первом этапе работы, использовали метод синхронного термического анализа (термогравиметрия (ТГ-ДТГ, ДСК), при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры (табл. 1 – влияние ННТП пониженного давления на термостабильность кожи из шкур лосося).

Т а б л и ц а 1

Образцы	Интервал температур (максимум эффекта), °C					Общая потеря массы, % масс.
	потеря массы, % масс.					
Кожа из шкур лосося (опытный)	30 – 93 4,95	93 – 243 7,44	243 – 380 38,23	380 – 495 47,18	495 – 600 0,40	98,21
Кожа из шкур лосося (контрольный)	30 – 102 7,24	102 – 230 5,20	230 – 355 35,81	355 – 435 44,40	435 – 600 2,61	95,26

По термическому поведению образцы схожи между собой – регистрируется два экзотермических эффекта, соответствующие термической деструкции образцов. Од-

нако пробы отличаются по температурным интервалам деструкции [6].

На рис. 1, 2 представлены термоаналитические кривые кож из шкур лосося.

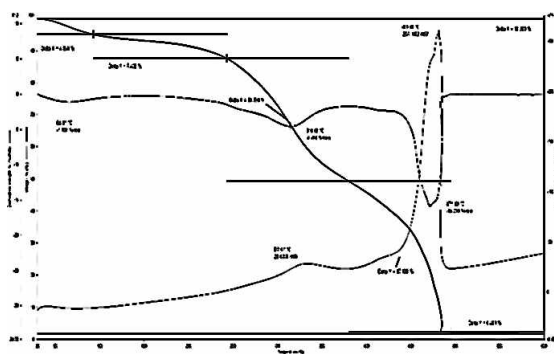


Рис. 1

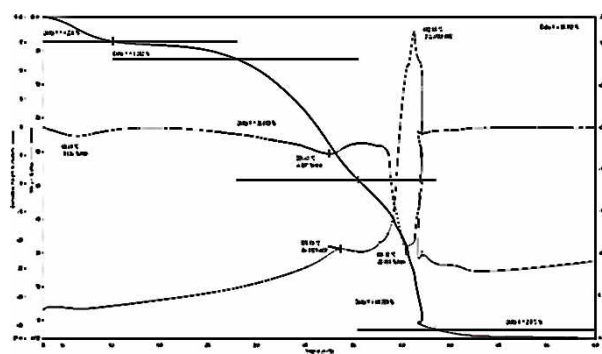


Рис. 2

В опытном образце кожи из шкур лосося (рис. 1) в низкотемпературной области до 93°C фиксируется потеря массы 4,95% масс. На ДСК кривой наблюдаются два экзотермических эффекта при 333°C и 481°C. Эти эффекты можно увидеть на кривой ДТГ со смещением максимумов. Потеря массы в интервале 243...380°C равна 38,23% масс., в интервале 380...495°C – 47,18% масс.

В контрольном образце кожи из шкур лосося (рис. 2) в низкотемпературной области до 102°C регистрируется потеря массы 7,24% масс. Общая потеря массы в интервале 30...600°C составляет 95,26% масс. Первая ступень находится в интервале 230...355°C (35,81% масс.), вторая – 355...435°C (44,40% масс.), интервалам соответствуют два экзотермических эффекта на ДСК кривой со смещенными температурными максимумами при 337°C и 413°C.

Таким образом, модификация ННТП пониженного давления сырья из шкур лосося

приводит к уменьшению потери массы кожи при нагревании на 3%, что свидетельствует о более полном их структурировании.

Структура дермы претерпевает значительные изменения в результате воздействия на шкуру различных веществ в ходе технологического цикла производства. В основе жидкостных процессов лежит взаимодействие коллагена дермы с химическими веществами, применяемыми при их обработке [7]. На втором этапе работы степень структурирования дермы, при плазменной модификации сырья, оценивали по показателю температуры сваривания, который характеризует гидротермостойкость дермы, то есть является количественной характеристикой устойчивости к нагреванию, при этом температуру сваривания определяли после каждого жидкостного процесса (табл. 2) [4], [5].

Т а б л и ц а 2

Технологические процессы	Температура сваривания, °С	
	контрольный образец	опытный образец
Сырье	46	-
После процесса золениа	48	45
После процесса пикелевания	28	23
После процесса хромирования	57	61
После процесса дубления	90	94
После пролежки	92	96

Из значений, представленных в табл. 2, видно, что температура сваривания сырья составляет 46°C, однако после процесса золениа и пикелевания происходит снижение температуры сваривания, что свидетельствует о разделении структуры дермы. При этом у опытного образца, модифицированного плазмой в оптимальном режиме, разделение структуры дермы происходит интенсивнее, так как температура сваривания на 18% ниже контрольного варианта. В процессе кратковременного хромирования происходит диффузия и связывание дубящих соединений хрома в структуре дермы, далее следует процесс растительного дубления, при этом температура сваривания контрольного образца на 4% меньше опытного варианта. Также установлена необхо-

димось проведения пролежки полуфабриката, для дополнительного связывания дубящих веществ с активными центрами белка [8...10].

В Ы В О Д Ы

На основании вышеизложенного можно заключить, что плазменная обработка шкур лосося перед процессом отмоки приводит к изменению степени структурирования дермы после каждого жидкостного технологического процесса по сравнению с контрольным вариантом, при этом плазменная модификация способствует более качественному проведению процессов, в результате получается термостабильная кожа.

1. Красина И.В. Регулирование свойств натуральных высокомолекулярных волокнистых материалов с помощью неравновесной низкотемпературной плазмы в процессах кожевенного и мехового производства: Дис.... докт. техн. наук. – Казань, 2006.

2. Рахматуллина Г.Р. Научно-технологические основы покрывного крашения кож с применением неравновесной низкотемпературной плазмы: Дис.... докт. техн. наук. – Казань, 2010.

3. Махоткина Л.Ю. Регулирование формовочной способности комплексных материалов обувной промышленности с применением неравновесной низкотемпературной плазмы: Дис.... докт. техн. наук. – Казань, 2006.

4. ГОСТ 938.25–73. Кожа. Метод определения температуры сваривания. – М.: Изд-во стандартов, 2003.

5. ГОСТ 938.15–70. Кожа. Метод определения толщины образцов и толщины кож в стандартной точке. – М.: Изд-во стандартов, 1973.

6. Синхронный термический анализ, [Электронный ресурс] URL: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/sinkhronnyi-termicheskii-analiz/> (Дата обращения 01.07.2021)

7. Островская А.В., Лутфуллина Г.Г., Абдуллин И.Ш. Химия и технология кожи и меха: теоретические основы. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во Юрайт, 2017.

8. Низамова Д.К. Разработка технологий выделки кож из шкур лососевых рыб с применением неравновесной низкотемпературной плазмы: Дис.... канд. техн. наук. – Казань, 2019.

9. Патент РФ №2717449. Способ отмоки сырья из шкур горбуши Д.К. Низамова, Р.Ф. Ахвердиев, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, К.Р. Муканжанова, А.В. Островская, И.И. Латфуллин, патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет", - № 2019124753; заявл. 01.08.2019; опубл. 23.03.2020

10. Низамова Д.К. Перспективы производства натуральной кожи из шкур лососевых рыб в кожевенной промышленности // Дизайн и Технологии. – 2018, №66. С. 23...28.

1. Krasina I.V. Regulation of the properties of natural high-molecular fibrous materials with the help of non-equilibrium low-temperature plasma in the processes of leather and fur production: Dis. ... Doctor. tech. Sciences. - Kazan, 2006.

2. Rakhmatullina G.R. Scientific and technological bases of covering dyeing of leather with the use of non-equilibrium low-temperature plasma: Dis.... dokt. tech. Sciences. – Kazan, 2010.

3. Makhotkina L.Yu. Regulation of the molding ability of complex materials of the shoe industry using non-equilibrium low-temperature plasma: Dis.... doctorate. tech. Sciences. – Kazan, 2006.

4. GOST 938.25–73. Leather. Method for determining the welding temperature. - M.: Publishing house of standards, 2003.

5. GOST 938.15–70. Leather. Method for determining the thickness of samples and the thickness of skins at a standard point. - M.: Publishing house of standards, 1973.

6. Synchronous thermal analysis, [Electronic resource] URL: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/sinkhronnyi-termicheskii-analiz/> (Accessed 01.07.2021)

7. Ostrovskaya A.V., Lutfullina G.G., Abdullin I.Sh. Chemistry and technology of leather and fur: theoretical foundations. – 2nd ed., revised. and additional – M.: Publishing house Yurayt, 2017.

8. Nizamova D.K. Development of technologies for dressing skins from skins of salmon fish using non-equilibrium low-temperature plasma: Dis.... cand. tech. Sciences. – Kazan, 2019.

9. RF patent № 2717449. Method for soaking raw materials from pink salmon skins D.K. Nizamov, R.F. Akhverdiev, V.P. Tikhonov, G.R. Rakhmatullina, K.R. Mukanzha-nova, A.V. Ostrovskaya, I.I. Latfullin, patent holder Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kazan National Research Technological University", - № 2019124753; dec. 08/01/2019; publ. 03/23/2020

10. Nizamova D.K. Prospects for the production of natural leather from salmon skins in the leather industry // Design and Technologies. -2018, № 66. pp. 23...28.

Рекомендована кафедрой плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов. Поступила 10.01.22.