

**ВЛИЯНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ
НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ КОЖ
ИЗ ШКУР РЫБ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ДУБЛЕНИЯ***

**NONEQUILIBRIUM LOW-TEMPERATURE PLASMA INFLUENCE
ON THE POROUS STRUCTURE OF VARIOUS TYPES TANNING LEATHER
FROM FISH SKINS**

K.P. БИГЕЕВА

K.R. BIGEEVA

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)

(Kazan National Research Technological University)

E-mail: KaMusya10495@mail.ru

Кожевенная продукция была и остается незаменимым материалом для человечества с давних времен. В настоящее время кожа из шкур рыб набирает популярность благодаря своему уникальному рисунку, строению и свойствам. Единой технологии производства кожи из шкур рыб так же, как и государственных стандартов на сырье, готовую продукцию, не существует. Разработка такой технологии позволит устранить проблему утилизации вторичного сырья пищевой промышленности и выделывать рыбью кожу, что позволит создать безотходное производство и расширить ассортимент кожевенной продукции. Усовершенствование потребительских и эксплуатационных свойств готовой кожи обусловлено применением химических материалов, технологий и других механических операций. Новым научным направлением является применение неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления, воздействующей на структуру высокомолекулярных капиллярно-пористых материалов, что в дальнейшем ведет к возможной объемной модификации внутренних структур материала и повышению физико-механических и гигиенических свойств. Статья посвящена экспериментальным исследованиям по влиянию неравновесной низкотемпературной плазмы на пористую структуру кож из шкур рыб хромового и растительного дубления. Пористость объектов исследования определяли с помощью метода сканирующего давления на приборе Porolux 100. В работе представлены графики распределения потока воздуха через определенные диаметры пор контрольных и модифицированных плазмой образцов кожи хромового и растительного дубления. В ходе исследования установлена возможность перераспределения и усреднения пор объектов исследования.

Leather products were and remain an indispensable material for humanity since ancient times. Leather from fish skins gains popularity at present due to its unique pattern, structure and properties. There is neither a unified technology for the production of leather from fish skins, nor state standards for raw materials and finished products. The development of such technology allows to fix the problem of recycling food industry secondary raw materials and creating the production of leather from

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

fish skins, resulting in a waste-free manufacturing and expanding the range of leather products. Consumer and performance properties of the leather products improve due to the application of chemical materials, technologies and other mechanical operations. A new scientific direction is the employment of nonequilibrium low-temperature plasma of reduced pressure that affects the structure of high-molecular capillary-porous materials, leading further to a possible volumetric modification of the internal material structures and increasing the physical, mechanical and hygienic properties. The article presents experimental studies on the effect of nonequilibrium low-temperature plasma on porous structure of chrome- and vegetable-tanned fish skins. The porosity of the research objects was determined using the scanning pressure method on the Porolux 100 device. The work contains graphs of air flow distribution through certain pore diameters of control and plasma-modified leather samples of chrome and vegetable tanning. The study establishes the possibility of redistribution and averaging of the pores of the study objects.

Ключевые слова: неравновесная низкотемпературная плазма, пористость, метод сканирующего давления, кожа из шкур рыб, хромовое и растительное дубление, распределение пор.

Keywords: nonequilibrium low-temperature plasma, porosity, scanning pressure method, leather from fish skins, chrome and vegetable tanning, pore distribution.

Введение

В современном мире характерно постоянное расширение ассортимента продуктов, одежды, декоративных изделий, фурнитуры и соответственно материала, необходимого для их изготовления. Исследование кожи из шкур рыб в качестве кожевенного сырья является актуальным направлением как в области науки, так и дизайна. Выделанная рыбья кожа почти не уступает по качеству коже, произведенной из шкур крупного рогатого скота, овец и других животных.

Согласно [1] строение кожи теплокровных животных представлено тремя слоями: эпидермис, дерма и подкожная клетчатка. Данная структура является пригодной для проведения технологических процессов и операций производства кожи.

В структуре кожи рыб так же, как и у теплокровных животных, выделяют три слоя.

1. Тонкий эпидермис, углубляющийся в дерму с образованием сумок, в которых заключена чешуя.

2. Дерма рыб делится на два слоя. Верхний слой характеризуется слабо развитым

переплетением пучков коллагеновых и эластиновых волокон, расположенных в различных направлениях. Верхний слой дермы рыхлый, так как в нем расположено большое количество нервных окончаний, кровеносных сосудов, чешуя, и развиваются пигментные клетки. Хорошо развитый нижний слой дермы (плотное переплетение тонких соединительнотканых волокон) предполагает высокие показатели прочности и другие товарные свойства готовых кож.

3. Подкожная клетчатка зависит от вида рыбы, топографического участка тела [2].

Представленное строение говорит о том, что структура кожи рыб схожа со структурой кож млекопитающих животных, оба материала являются капиллярно-пористыми.

В настоящее время актуально применение неравновесной низкотемпературной плазмы в целях повышения физико-механических, гигиенических и эстетических свойств готовых материалов легкой промышленности [3...8]. Из работ [4], [7], [8] известно, что основным эффектом использования плазменной модификации в произ-

водстве кожи из традиционных видов сырья является получение более развитой и равномерной волокнистой микроструктуры дермы.

Методы

В данной статье проведено исследование влияния низкотемпературной плазмы на размеры пор полуфабрикатов хромового и растительного методов дубления после красильно-жировальных процессов.

Объектами исследования выбраны полуфабрикаты из шкур семги хромового и растительного дубления. Оптимальные режимы плазменной обработки объектов исследования определены с помощью программы Statistica 10 (функция отклика – намокаемость и краевой угол смачивания полуфабриката).

Отобраны четыре образца полуфабриката хромового дубления:

1 – контрольный,

2 – модифицированный плазмой с параметрами: $t=5$ мин, $W_p=500$ Вт, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, $f=13,56$ МГц,

3 – модифицированный плазмой с параметрами: $t=5$ мин, $W_p=800$ Вт, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, $f=13,56$ МГц,

4 – модифицированный плазмой с параметрами: $t=7$ мин, $W_p=800$ Вт, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, $f=13,56$ МГц.

Для кож растительного дубления:

1 – контрольный,

2 – модифицированный плазмой с пара-

метрами: $t=7$ мин, $W_p=800$ Вт, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, $f=13,56$ МГц,

3 – модифицированный плазмой с параметрами: $t=5$ мин, $W_p=1200$ Вт, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, $f=13,56$ МГц.

Анализ пор проводился методом сканирующего давления на приборе Poreluxe 100. Методика проведения заключается в том, что предварительно смоченный специальной жидкостью Porefil образец помещался в ячейку, к которой в порометр капиллярного потока подводится поток воздуха с постепенно увеличивающимся давлением в необходимом диапазоне. Изначально сканировались поры мокрого образца, затем тот же самый эксперимент проводился для сухого образца, по результатам с помощью программного обеспечения строились мокрая и сухая кривые образцов, на основании которых сделаны дифференциальные и интегральные кривые, которые дают общую картину пористой структуры образца [9].

Результаты и обсуждения

Значения диаметров пор кожи из шкур семги хромового дубления и процент потока воздуха, проходящий через них, представлены в табл. 1 (зависимость потока воздуха, проходящего через поры, от их диаметра (кожа хромового дубления)) и на графике интегральных кривых рис. 1 (интегральная кривая контрольного и модифицированных плазмой образцов кожи семги хромового дубления после крашения).

Т а б л и ц а 1

Диаметр пор, мкм	Поток воздуха, проходящий через поры, %			
	контрольный	$t=5$ мин, $W_p=500$ Вт, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, $f=13,56$ МГц	$t=5$ мин, $W_p=800$ Вт, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, $f=13,56$ МГц	$t=7$ мин, $W_p=800$ Вт, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, $f=13,56$ МГц
0,077	100,0	100,0	94,9	93,1
0,092	86,1	84,0	91,8	66,4
0,113	53,1	65,1	72,8	46,0
0,152	39,7	55,6	52,4	40,7
0,185	32,5	37,1	44,1	38,2
0,216	20,8	31,3	30,3	31,6
0,369	4,5	13,0	12,6	8,2
0,713	0,9	2,4	2,6	1,1
1,27	0,4	0,3	0,3	0,2

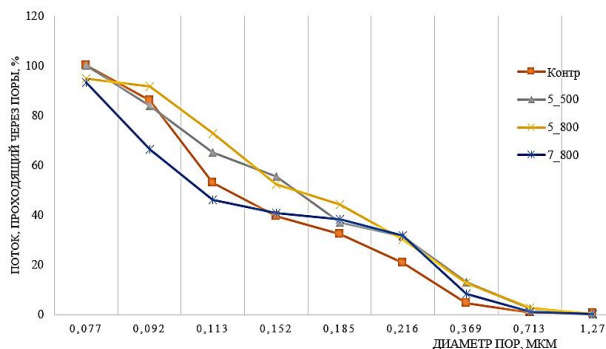


Рис. 1

Из рис. 1 видно, что плазменная обработка приводит к увеличению количества малых ($d = 0,08...0,4$ мкм) и средних пор

($d = 0,7$ мкм) при любом потоке воздуха, проходящем через поры, при этом размер больших пор ($d = 1,27$ мкм) уменьшается, следовательно, наблюдается перераспределение и усреднение пор. Исключение имеет образец, модифицированный плазмой в "сильном" режиме ($t=7$ мин, $W_p=800$ Вт), скорее всего, такой режим приводит к деструкции капиллярно-пористого материала.

В табл. 2 занесены значения диаметра пор и потока воздуха, проходящего через них, образцов кожи растительного дубления, показана зависимость потока воздуха от диаметра пор.

Таблица 2

Диаметр пор, мкм	Поток на интегральной кривой, %		
	контрольный	$t=5$ мин, $W_p=1200$ Вт, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, $f=13,56$ МГц	$t=7$ мин, $W_p=800$ Вт, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, $f=13,56$ МГц
0,095	84,1	93,0	99,5
0,102	67,3	88,8	87,5
0,171	27,6	62,5	48,1
0,216	22,3	59,1	30,7
0,358	17,1	31,1	13,1
0,477	8,0	19,0	8,9
0,673	2,2	7,8	3,3
0,817	1,2	4,7	2,3
1,040	0,6	2,6	1,7

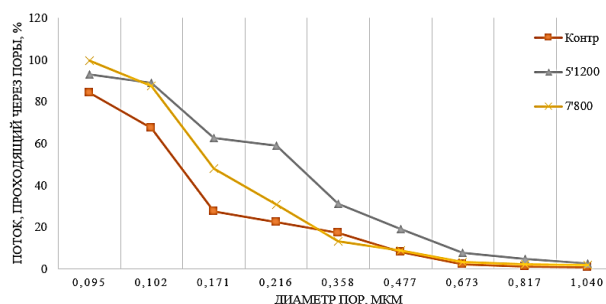


Рис. 2

На рис. 2 представлена интегральная кривая контрольного и модифицированных плазмой образцов кожи семги растительного дубления после крашения.

Анализ рис. 2 говорит о том, что модификация полуфабриката неравновесной низкотемпературной плазмой приводит к перераспределению пористой структуры дермы, при этом увеличивается размер малых и средних пор.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлена одинаковая закономерность влияния плазменной модификации полуфабриката, заключающейся в перераспределении и усреднении пористой структуры кожи из шкур семги независимо от вида дубления.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Островская А.В., Гарифуллина А.Р., Абдуллин И.Ш.* Технология изделий легкой промышленности. Технология кожи и меха. – Казань: Изд-во Казанского национального исследовательского технологического университета, 2015.
2. *Киладзе А.Б.* Товароведная характеристика и оценка показателей качества шкур атлантического лосося как нового вида кожевенного сырья: Дис...канд. техн. наук. – М., 2006.
3. *Абдуллин И.Ш., Красина И.В.* Влияние низкотемпературной плазмы на физико-механические и физико-химические свойства натуральной кожи

// Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2003, № 6. С. 143...145.

4. Вознесенский Э.Ф., Дресвянников А.Ф., Красина И.В., Кулецов Г.Н. Структурные изменения кожевенных материалов под воздействием высокочастотной плазмы пониженного давления // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2005, № 2. Ч. 2. С. 265...269.

5. Кулецов Г.Н., Абдуллин И.Ш., Вознесенский Э.Ф., Красина И.В., Джанбекова Л.Р. Влияние НТП на ультраструктуру и технологические свойства кожевенного полуфабриката // Кожевенно-обувная промышленность. – 2008, № 6. С. 45.

6. Абдуллин И.Ш., Рахматуллина Г.Р. и др. Взаимодействие ВЧ плазмы пониженного давления с капиллярно - пористыми материалами // Кожевенно-обувная промышленность. – 2009, № 1. С. 40...42.

7. Абдуллин И.Ш., Тихонова В.П. и др. Исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на структуру дермы полуфабриката из шкур речных рыб: сазана и судака // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. С. 75...77.

8. Ахвердиев Р.Ф., Низамова Д.К., Муканжанова К.Р., Парсанов А.С., Тихонова В.П., Рахматуллина Г.Р. Исследование влияния плазменной обработки на пористость кожи из шкур камбалы // Новые технологии и материалы легкой промышленности: XIV Междунаро. научн.-практ. конф. с элементами научной школы для молодых ученых: Сборник статей. – Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет. – 2018. С.108...110.

9. Сайт лабораторного оборудования [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.czl.ru/netcat_files/userfiles/PDF/porolux100itog.pdf

REFERENCES

1. Ostrovskaya A.V., Garifullina A.R., Abdullin I.Sh. Technology of light industry products. Leather and fur technology. – Kazan: Publishing House of Kazan National Research Technological University, 2015.

2. Kiladze A.B. Commodity characteristics and evaluation of quality indicators of Atlantic salmon skins

as a new type of raw leather: dissertation of Candidate of Technical Sciences. – M., 2006.

3. Abdullin I.Sh., Krasina I.V. The influence of low-temperature plasma on the physico-mechanical and physico-chemical properties of genuine leather // Proceedings of higher educational institutions: Chemistry and Chemical Technology. – 2003. № 6. P. 143...145.

4. Voznesensky E.F., Dresvyannikov A.F., Krasina I.V., Kulevtsov G.N. Structural changes of leather materials under the influence of low-pressure high-frequency plasma // Bulletin of Kazan State Technological University. – 2005, №2, Part 2.

5. Kulevtsov G.N., Abdullin I.Sh., Voznesensky E.F., Krasina I.V., Dzhambekova L.R. The influence of STP on the ultrastructure and technological properties of a semi-finished leather product // Leather and shoe industry. – 2008, №6. P. 45.

6. Abdullin I.Sh., Rakhmatullina G.R. et al. Interaction of low-pressure RF plasma with capillary - porous materials // Leather and shoe industry. – 2009, №1. P. 40...42.

7. Abdullin I.Sh., Tikhonova V.P. et al. Investigation of the effect of nonequilibrium low-temperature plasma on the dermis structure of semi-finished products from the skins of river fish: carp and walleye // Bulletin of Kazan Technological University. – 2014. P. 75...77.

8. Akhverdiev R.F., Nizamova D.K., Mukanzhanova K.R., Parsanov A.S., Tikhonova V.P., Rakhmatullina G.R. Investigation of the effect of plasma treatment on the porosity of flounder skin / R.F. Akhverdiev, // New technologies and materials of light industry: XIV International scientific and practical conference with elements of a scientific school for young scientists: Collection of articles. – Kazan, Kazan National Research Technological University, 2018. P.108...110.

9. Website of laboratory equipment [Electronic resource]. – Access mode: https://www.czl.ru/netcat_files/userfiles/PDF/porolux100itog.pdf

Рекомендована кафедрой плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов. Поступила 04.10.22.