

**ИННОВАЦИОННЫЕ, ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ  
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ КОЖ\***

**INNOVATIVE, ENVIRONMENTALLY FRIENDLY  
TECHNOLOGIES FOR OBTAINING HIGH-QUALITY LEATHER**

Г.Р. РАХМАТУЛЛИНА, Е.А. ПАНКОВА

G.R. RAKHMATULLINA, E.A. PANKOVA

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)

(Kazan National Research Technological University)

E-mail: gulnaz-f@yandex.ru; pankovaja@mail.ru

*Ухудшение экологической обстановки на планете заставило людей задуматься об огромном количестве токсичных веществ, применяемых при производстве кожи. В связи с этим в настоящее время особое внимание стало уделяться разработке экологически чистых технологий. В данной работе в качестве альтернативы технологиям, используемым при производстве натуральных кож с применением химических материалов, рассматривается плазменная модификация, которая в сочетании с классической технологией позволяет существенно повысить качество кож без дополнительного применения химических материалов. Оптимальный режим плазменной модификации для кожевенного полуфабриката (краст) определяли с помощью программы Статистика 6.0, функцией отклика служил показатель адгезии покрытия к коже. Плазменная обработка полуфабриката (краст) из шкур крупного рогатого скота позволяет значительно улучшить физико-механические и гигиенические свойства готовых кож с покрытием без применения дополнительных химических материалов, за счет модификации внешней и внутренней поверхности натурального материала и изменения ее пористости.*

*The deterioration of the ecological situation on the planet made people think about the huge amount of toxic substances used in the production of leather. In this regard, special attention has now been paid to the development of environmentally friendly technologies. In this paper, plasma modification is considered as an alternative to technologies used in the production of natural leathers using chemical materials, which, in combination with classical technology, can significantly improve the quality of leather without additional use of chemical materials. The optimal mode of plasma modification for a semi-finished leather product (crust) was determined using the Statistics 6.0 program; the adhesion indicator of the coating to the skin served as a response function. Plasma treatment of a semi-finished product (crust) from cattle skins can significantly improve the physical, mechanical and hygienic properties of finished coated leather without the use of additional chemical materials, by changing the porosity and simultaneous processing of the outer and inner surfaces of the natural material.*

---

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

**Ключевые слова:** высокочастотная емкостная обработка, плазменная модификация, технологии производства кож, экологическая безопасность.

**Keywords:** high-frequency capacitive processing, plasma modification, leather production technologies, environmental safety.

### *Введение.*

Технологии производства натуральной кожи прошли многовековой путь эволюционного развития. В свою очередь каждый этап являлся актуальным для своего времени и соответствовал потребностям и уровню развития человечества. Рассмотрев исторические этапы развития кожевенной отрасли можно выделить следующие крупные технологические циклы:

- 1) производство сырицы (50 тысяч лет до н.э.);
- 2) производство сыромятной кожи (1 век до н.э.);
- 3) производство дубленой кожи;
- 4) производство кож с покрывным крашением.

Естественно, что каждый из этих циклов имел разную длительность и определялся социальными факторами развития общества и местами проживания. Проходили годы, менялись приоритеты, и к настоящему времени, натуральная кожа превратилась из просто "выделанной шкуры" в материал, который позволяет создавать уникальные по своим характеристикам изделия.

Ухудшение экологической обстановки заставило людей задуматься об огромном количестве токсичных веществ, применяемых при производстве кожи. В связи с этим в двадцатом веке пристальное внимание стало уделяться разработке экологически чистых технологий. Экологическая безопасность материала превратилась в своеобразный модный бренд. Многие мировые производители значительно сократили применение хромового дубления, вернувшись к растительному дублению, как более экологичному способу. Из обработки высококачественных кож стали исключать покрывное крашение, сохраняя природный внешний вид шкуры, включая прижизненные пороки (болячки, укусы и т.д.). Конечно, это не означает, что технология сде-

лала шаг назад. Появилось новое поколение специализированных химических материалов и высокотехнологичного оборудования, способных обеспечить быструю и качественную выделку и экологически безопасную отделку кожи.

Одним из таких способов является применение высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазмы пониженного давления в процессах производства кож различного назначения. Воздействие ВЧЕ-плазмы пониженного давления может применяться на различных технологических этапах (сырье, голье, полуфабрикат) и имеет комплексный характер (обеспечивает одновременную обработку внешней и внутренней поверхности материала). Данный фактор обуславливает актуальность применения плазменной обработки относительно кожевенных материалов, так как кожа представляет собой капиллярно-пористый материал и имеет большую внутреннюю поверхность.

Известно, что материал, помещенный в плазму, заряжается отрицательно относительно плазмы, что создает потенциальный барьер, препятствующий попаданию на поверхность электронов. Вследствие этого возле поверхности материала формируется двойной слой, в котором нарушается условие квазинейтральности. Двойной слой у поверхности тела образуется при любых условиях генерации плазмы [1]. Помимо этого в результате колебаний электронного газа относительно малоподвижных ионов в осциллирующем электрическом поле в ВЧЕ-плазме пониженного давления у поверхности материала образуется слой положительного заряда (СПЗ) толщиной  $\sim 10^{-3}$  м. Ионы плазмы, ускоряясь в электрическом поле СПЗ, приобретают дополнительную энергию до 100 эВ и формируют поток с плотностью ионного тока 0,3...0,9 А/м<sup>2</sup>. Ионы плазмы бомбардируют поверхность структурных элементов белков, входящих в состав кожевенного материала. Следует от-

метить, что энергии ионов (до 100эВ) достаточно для разрыва части невалентных связей, формирующих надмолекулярные структуры белка, что делает возможным их конформационные изменения [2], [3]. В целом процессами, ответственными за модификацию кожевенного материала в ВЧЕ-плазме пониженного давления являются бомбардировка ионами, рекомбинация ионов на поверхности и термическое воздействие [4].

#### Методы

Для установления закономерностей взаимодействия ВЧЕ-плазмы пониженного давления с кожевенными материалами в качестве объекта исследования выбран наиболее распространенный вид кожевенного сырья – шкуры крупного рогатого скота (КРС). Как говорилось выше, обработка ВЧЕ-плазмой пониженного давления может осуществляться в сырье, голье и полуфабрикате. В данной работе модификацию осуществляли перед отделочными процессами и операциями, то есть в полуфабрикате (краст). Для определения структурных изменений кожи использовали электронную микроскопию, а получение информации об изменении химического состава в слоях дермы велось методом ИК-спектрофотометрии.

Входные параметры плазменной установки варьировались в следующих пределах: напряжение на аноде ( $U_a$ ) 1...7,5 кВ; сила тока на аноде ( $I_a$ ) 0,1...0,8 А, рабочее давление в разрядной камере ( $P$ ) 13,3...26,6 Па; расход плазмообразующего газа ( $G$ ) 0,04...0,08 г/с; частота генератора ( $f$ ) 13,56 МГц, продолжительность обработки ( $t$ ) 60...600 с. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон.

#### Результаты и обсуждение

Оптимальный режим ВЧЕ-плазменной модификации для кожевенного полуфабриката (краст) определяли с помощью программы Статистика 6.0 (рис. 1 – оптимизация режимов ВЧЕ-плазменной обработки кожевенного полуфабриката (краст) из шкур КРС (функция отклика – адгезия покрытия к коже,  $H/m^2$ ,  $P=26,6$  Па,  $G=0,04$  г/с)). Функцией отклика служил показатель адгезии покрытия к коже, так как именно данный показатель является критерием, определяющим качество покрывного крашения [5]. Анализ полученных данных показал, что наибольшей адгезией покрытия обладает кожа, модифицированная ВЧЕ-плазмой пониженного давления в режиме:  $U_a=2$  кВ,  $I_a=0,5$  А,  $P=26,6$  Па,  $G=0,04$  г/с,  $\tau=300$  с, плазмообразующий газ аргон.

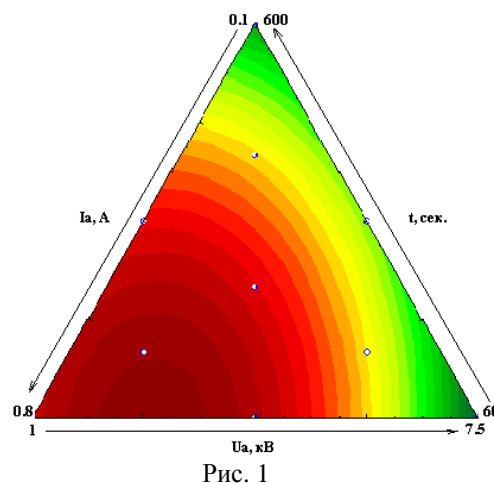


Рис. 1

В табл. 1 (влияние ВЧЕ-плазменной обработки на механические показатели кож из шкур КРС) приведены результаты измерения механических показателей кож из шкур КРС, прошедших плазменную обработку и контрольных образцов.

Т а б л и ц а 1

Показатели	Контрольный образец	Опытный образец
Адгезия покрытия к коже, $H/m^2$	410	820
Напряжение при разрыве, МПа	19,78	22,27
Относительное удлинение, %	35	38

Из результатов, представленных в табл. 1 видно, что ВЧЕ-плазменная обработка позволяет увеличить адгезию покрытия к коже в 2 раза, повысить прочность

кожи на 12%, при одновременном увеличении относительного удлинения на 8%.

Кожа, являясь капиллярно-пористым материалом, способна поглощать и пропус-

кать пары воды (до 50...70%), что определяет ее гигиенические характеристики и подчеркивает явное преимущество в сравнении с другими материалами [6]. Именно количество пор в коже, их вид, размеры и расположение определяют величину влагопоглощения и влагоотдачи [7]. В связи с этим рассмотрено влияние ВЧЕ-плазмен-

ной обработки на пористость и гигиенические свойства кож (табл. 2). Кроме того, показатели объема пор и пористости находятся в прямой пропорциональной зависимости друг от друга, так как увеличение пористости приводит к неизбежному увеличению объема пор материала.

Т а б л и ц а 2

Показатели	Контрольный образец	Опытный образец
Гигроскопичность, %	10,42	15,98
Влагоотдача, %	13,32	14,26
Объем пор, мл	1,01	1,31
Пористость, %	34,8	46,8

Как видно из данных, представленных в табл. 2, ВЧЕ-плазменная обработка кож с покрытием из шкур КРС позволяет: увеличить гигроскопичность на 53%, влагоотдачу – на 7%, повысить объем пор и пористость на 30 и 34% соответственно.

после плазменной обработки (кратность увеличения в 500 раз). Микроснимки наглядно демонстрируют морфологические изменения структурной организации кожи с покрытием из шкур КРС в результате воздействия ВЧЕ-плазмы, характеризующейся перераспределением пористой структуры дермы и повышением ее однородности.

Характерной особенностью данного вида обработки является отсутствие каких-либо изменений химического состава образцов, что подтверждается данными инфракрасной (ИК) Фурье спектроскопии (рис. 3 – ИК-Фурье спектры поверхности кожи КРС контрольного (1) и обработанного (2) образца в обл. 1800...600 см<sup>-1</sup>). Сравнение ИК-спектров контрольного и опытного образцов показало их идентичность.

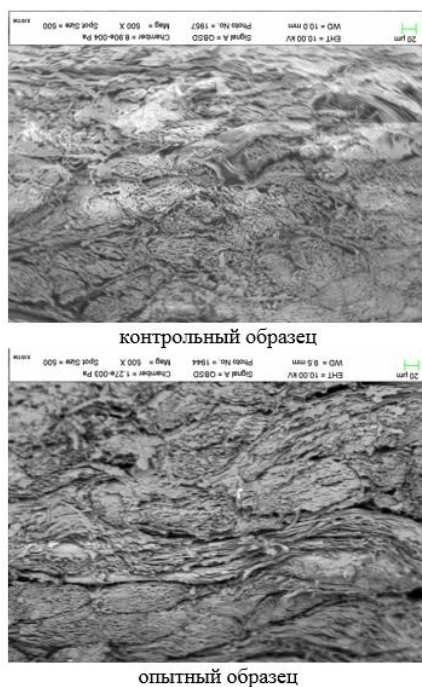


Рис. 2

Подобные изменения под воздействием ВЧЕ-плазменной обработки возможны лишь в результате структурных изменений дермы. Для наглядности изменений в структуре кожевенного материала образцы исследовались методом электронной микроскопии. На рис. 2 представлены срезы образцов кожи с покрытием из шкур КРС до и

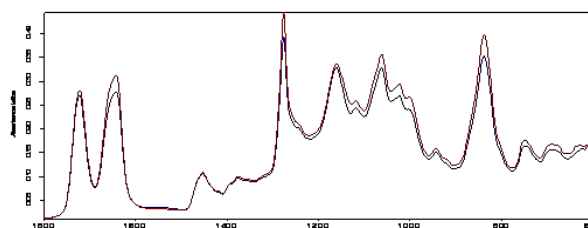


Рис. 3

## В Ы В О Д Ы

Высокочастотная емкостная плазменная обработка полуфабриката (краст) из шкур КРС позволяет значительно улучшить физико-механические и гигиенические свойства готовых кож с покрытием без приме-

нения дополнительных химических материалов, лишь за счет изменений морфологической структуры материала, что бесспорно является инновационной технологией получения кож высокого качества.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Абдуллин И.Ш.* Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления. – Казань: Изд-во Казан.гос.технол. ун-та, 2007.
2. *Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Красина И.В.* Высокочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов. Теория и практика применения. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2004.
3. *Абуталипова Л.Н.* Физические основы взаимодействия неравновесной низкотемпературной плазмы с капиллярно-пористыми полимерными материалами легкой промышленности. – Казань, 1997.
4. *Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф.* Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. – Казань: Изд. Казанск. ун-та, 2000.
5. *Strobel Eds.M., Lyons C.S., Mittal K.L.* Plasma Surface Modification of Polymers. Relevance to Adhesion. –The Netherlands: VSP BV, 1984. P. 57.
6. *Дубиновский М.З., Чистякова Н.В.* Технология кожи. – М.: Легпромбытиздат, 1991.
7. *Химия и технология кожи и меха / И.П. Страхов и др.* – М.: Легпромбытиздат, 1985.

#### REFERENCES

1. *Abdullin I.Sh.* Modifikatsiya nanosloev v vysokochastotnoy plazme ponizhennogo davleniya. – Kazan': Izd-vo Kazan.gos.tekhnol. un-ta, 2007.
2. *Abdullin I.Sh., Zheltukhin V.S., Krasina I.V.* Vysokochastotnaya plazmennaya obrabotka v dinamicheskom vakuume kapillyarno-poristyykh materialov. Teoriya i praktika primeneniya. – Kazan': Izd-vo Kazan. un-ta, 2004.
3. *Abutalipova L.N.* Fizicheskie osnovy vzaimodeystviya neravnovesnoy nizkotemperaturnoy plazmy s kapillyarno-poristymi polimernymi materialami legkoy promyshlennosti. – Kazan', 1997.
4. *Abdullin I.Sh., Zheltukhin V.S., Khashapov N.F.* Vysokochastotnaya plazmenno-struynaya obrabotka materialov pri ponizhennykh davleniyakh. Teoriya i praktika primeneniya. – Kazan': Izd. Kazansk. un-ta, 2000.
5. *Strobel Eds.M., Lyons C.S., Mittal K.L.* Plasma Surface Modification of Polymers. Relevance to Adhesion. –The Netherlands: VSP BV, 1984. R. 57.
6. *Dubinovskiy M.Z., Chistyakova N.V.* Tekhnologiya kozhi. – M.: Legprombytizdat, 1991.
7. *Khimiya i tekhnologiya kozhi i mekha / I.P. Strakhov i dr.* – M.: Legprombytizdat, 1985.

Рекомендована кафедрой плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов. Поступила 10.01.22.