

УДК 675.04:677.027

Высокочастотная плазменная обработка в процессе крашения натуральной кожи

И. Ш. Абдуллин, Л. Ю. Махоткина, Г. Р. Фахрутдинова

Казанский государственный технологический университет, г. Казань, Россия

Исследована возможность использования объемной обработки полуфабриката в потоке плазмы высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда при пониженном давлении для повышения качества производства кожи из шкур крупного рогатого скота.

В последние годы широко применяются плазменные технологии в различных отраслях народного хозяйства. Плазмохимические методы используются при модификации поверхности металлов, полупроводников, стекол, полимеров.

Возможность комплексного улучшения свойств волокнистых кожевенных материалов за счет струйной высокочастотной плазменной обработки представляет большой интерес в технологии изготовления натуральной кожи, так как традиционные методы модификации свойств натуральной кожи создают ряд проблем, важнейшими из которых являются дефицит сырьевых ресурсов и загрязнение окружающей среды. Кроме того, существенным недостатком известных способов обработки является то, что улучшение одного параметра кожевенного материала сопровождается, как правило, ухудшением других свойств.

Одним из перспективных направлений совершенствования кожевенного производства является физическая модификация путем обработки кожи в потоке высокочастотной плазмы пониженного давления.

В работе исследована возможность использования объемной обработки полуфабриката в потоке плазмы ВЧЕ-разряда при пониженном давлении для интенсификации и повышения качества проведения отделочных процессов производства шлифованной кожи из шкур крупного рогатого скота после барабанного крашения.

Исследования проводились на образцах дубленого хромового полуфабриката натуральной кожи из крупного рогатого скота.

Плазменная обработка проводилась на высокочастотной установке (рис. 1), которая состоит из стандартных блоков и элементов и снабжена диагностической аппаратурой, позволяющей определять и контролировать параметры ВЧ-разряда низкого давления, которые влияют на величину эффекта плазменного воздействия.

Вакуумная камера использована от установки для термовакуумного напыления УВН-2У, в базовой плите вакуумной камеры проточены отверстия, позволяющие закреплять плазмотроны различной формы и размеров, а также другие приспособления. Также предусмотрены разъемы для ввода разводки электрических схем измерения.

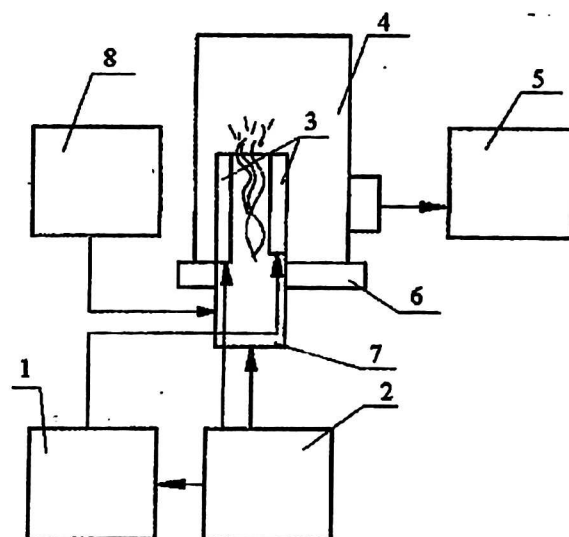


Рис. 1. Функциональная схема ВЧЕ-плазменной установки:
1 — ВЧ-генератор; 2 — система водоснабжения;
3 — электроды; 4 — вакуумная камера; 5 — система откачки;
6 — базовая плита вакуумной камеры; 7 — плазмотрон;
8 — система питания плазмотрона рабочим газом

Механическая откачная система состоит из насоса двухроторного типа АВР-50 со скоростью откачки $50 \text{ дм}^3/\text{с}$. Давление в вакуумной камере регулируется расходом плазмообразующего газа и положением заслонок вакуумных вентилях.

Система питания плазмотрона рабочим газом состоит из баллона со сжатым газом, редуктора для понижения давления, образцового манометра и ротаметра типа РМ-3 для определения расхода газа и игольчатого натека для регулирования расхода, устройства для получения смеси газов. Повышенная стабильность расхода газа обеспечивалась использованием буферной емкости.

Система водоснабжения установки служит для обеспечения заданного теплового режима ее деталей и узлов. Вода поступает через системы контроля температуры наиболее нагруженных в тепловом отношении элементов и расхода жидкости на охлаждение генераторной лампы, индуктора, разрядной камеры, вакуумного колпака. Подвод воды к установке и отвод ее осуществляются с помощью резиновых шлангов. Высокочастотный генератор, используемый в экспериментальных исследованиях, настроен на емкостную нагрузку. Конструкция плазмотрона представлена на рис. 2.

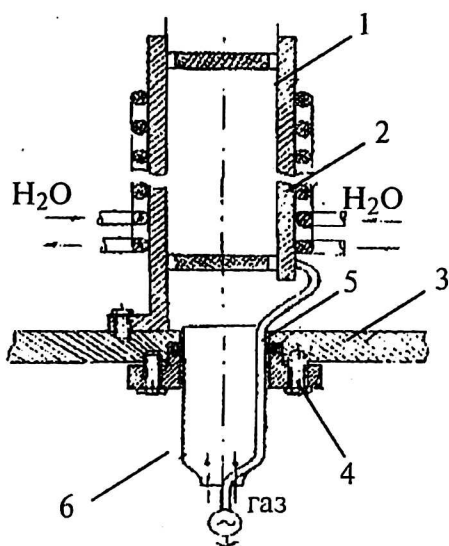


Рис. 2. Высокочастотный емкостный плазмотрон с электродами:

- 1 — электроды; 2 — медные трубки; 3 — базовая плита;
- 4 — прижимной фланец; 5 — уплотнительная прокладка;
- 6 — расширительная камера

Для создания плазмы использовался высокочастотный плазмотрон, состоящий из двух вертикальных электродов, расположенных непосредственно в вакуумной камере, между которыми зажигался разряд. Рабочий газ нагревался до состояния плазмы высокочастотным электромагнитным полем электродов, являющимся составной частью колебательного контура.

Режимы плазменной установки: мощность разряда $W = 1,3-1,8$ кВт; рабочее давление в разрядной камере $P = 1,33-30$ Па; расход плазмообразующего газа $G = 0-0,06$ г/с; скорость откачки $v = 5-50$ л/с; частота генератора $f = 13,56$ МГц; продолжительность обработки $t = 3-10$ мин [1]. В качестве плазмообразующего газа использовались аргон и воздух. Параметры плазмы: концентрация электронов в слое положительного заряда $4 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-3}$; термическая неравновесность плазмы 100; энергия ионов, поступающая на поверхность, $40-110$ эВ; плотность ионного тока на поверхность $0,5 \text{ А/м}^2$.

В целях уменьшения разброса параметров образцы брали из одной партии. Для построения каждой экспериментальной точки из каждой партии выбирали не менее десяти образцов. Погрешности прямых и косвенных измерений оценивали с помощью методов статической об-

работки экспериментальных данных при доверительной вероятности 0,95.

Процесс крашения является одним из важнейших процессов, который в значительной степени влияет на качество готовой кожи, т. е. на интенсивность, насыщенность, равномерность, светостойкость, прочность окраски кожи.

Крашение образцов кожи проводилось в синий цвет с помощью анионового красителя — Leather wedgewood blue с концентрацией 23 г/дм^3 .

Контроль качества крашения осуществлялся по выбираемости красителя из раствора, определению адгезии эмульсионного и нитроэмульсионного покрытия, толщины отслаиваемого покрытия. Выбираемость красителя из раствора определяли по изменению оптической плотности с помощью фотоэлектрического концентрационного колориметра КФК-2 по ГОСТ 211195-75 [2].

Образцы полуфабриката подвергали плазменной обработке, затем проводился процесс крашения по типовой технологии. В ходе исследований определены параметры: $W = 1,8$ кВт, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, $t = 3-5$ мин.

Результаты изменения оптической плотности при обработке образцов плазмой ВЧЕ-разряда представлены на рис. 3.

С помощью калибровочного графика определены изменения концентрации красителя в рабочем растворе в ходе процесса крашения до и после плазменной обработки. Результаты представлены в табл. 1.

Из рис. 3 и табл. 1 видно, что в течение всего процесса крашения обработка образцов кожи ВЧ-плазмой пониженного давления в режиме $W = 1,8$ кВт, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, $t = 3$ мин способствует более высокой выбираемости красителя из раствора по сравнению с контрольным вариантом. По окончании процесса крашения проведена органолептическая оценка интенсивности окраски испытуемых образцов. Установлено, что образцы кожи, обработанные ВЧ-плазмой пониженного давления, имеют более глубокий, насыщенный, равномерный синий окрас по сравнению с контрольными образцами. К тому же процесс крашения сокращается на 20-25 мин (14 %), сокращается расход красителей.

Адгезию покрытия определяли по ГОСТ 938.0 "Метод определения адгезии эмульсионного и нитроэмульсионного покрытия". Исследования проводились на шлифованной коже в сухом и мокром состоянии. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 1

Изменения концентрации красителя, г/дм³, в красильных ваннах в ходе процесса крашения

Образцы красильных растворов	Начальный момент	30 мин	45 мин	60 мин	75 мин	90 мин	105 мин	135 мин	150 мин	165 мин	180 мин
Контрольный	23,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	20,1	14,6	4,7	2,5
Опытный	23,0	15,4	13,9	13,1	12,0	10,9	9,3	7,3	3,4	0,4	0,3



Рис. 3. График зависимости оптической плотности красильных ванн от продолжительности процесса крашения:
 —◆— — контрольный образец; —■— — опытный образец после 3-минутной обработки;
 —▲— — опытный образец после 5-минутной обработки

Таблица 2

Определение адгезии эмульсионного покрытия на коже при режиме обработки: $r = 3$ мин, $G = 0,04$ г/с, $P = 0,1$ Торр

Мощность, кВт	Сухая кожа				Мокрая кожа			
	Контрольный образец		Опытный образец		Контрольный образец		Опытный образец	
	Адгезия, Н/м	Толщина отслаиваемого покрытия, мм	Адгезия, Н/м	Толщина отслаиваемого покрытия, мм	Адгезия, Н/м	Толщина отслаиваемого покрытия, мм	Адгезия, Н/м	Толщина отслаиваемого покрытия, мм
1,07	1672	0,43	2057	0,40	332	0,53	563	0,50
1,35	1672	0,43	2454	0,40	332	0,53	1150	0,47
1,60	1672	0,43	1795	0,57	332	0,53	423	0,53

Высокочастотная плазменная обработка приводит к увеличению адгезии покрытия к коже. Максимальный эффект наблюдается при мощности разряда 1,35 кВт; адгезия сухой шлифованной кожи увеличивается в 1,5 раза, мокрой — в 3 раза.

Одновременно определена толщина ткани (бязь), отслаивающейся вместе с покрытием. Толщина опытных образцов относительно контрольных уменьшается, что говорит об увеличении прочности самой кожной ткани образцов после высокочастотной плазменной обработки.

Проведены исследования влияния ВЧЕ-плазмы на процессы додубливания и нейтрализации.

Для определения влияния ВЧЕ-плазмы брались опытные образцы полуфабриката после процесса дубливания. Контролем процесса додубливания являлось изменение температуры сва-

ривания в ходе процесса и выбираемость хрома из дубильной ванны.

Изменения концентрации дубильной ванны представлены в табл. 3.

Результаты исследования температуры сваривания в ходе процесса додубливания представлены на рис. 4.

По графику, представленному на рис. 4, видно, что температура сваривания контрольных образцов в конце процесса додубливания соответствует температуре опытных образцов, достигнутой через 45 мин от начала процесса.

Окончание процесса нейтрализации определяли с помощью индикатора метилового красного. Получение необходимого красного цвета на срезе полуфабриката овчины было достигнуто контрольным образцом через 55 мин, опытным — через 45 мин.

Таблица 3

Изменение концентрации дубильной ванны в ходе процесса додубливания

Образцы дубильных растворов	Содержание хрома, г/дм ³				
	в начальный момент	через 15 мин	через 30 мин	через 45 мин	через 60 мин
Контрольный	3,8	3,6	3,5	3,4	3,2
Опытный	3,8	3,4	3,2	3,0	3,0

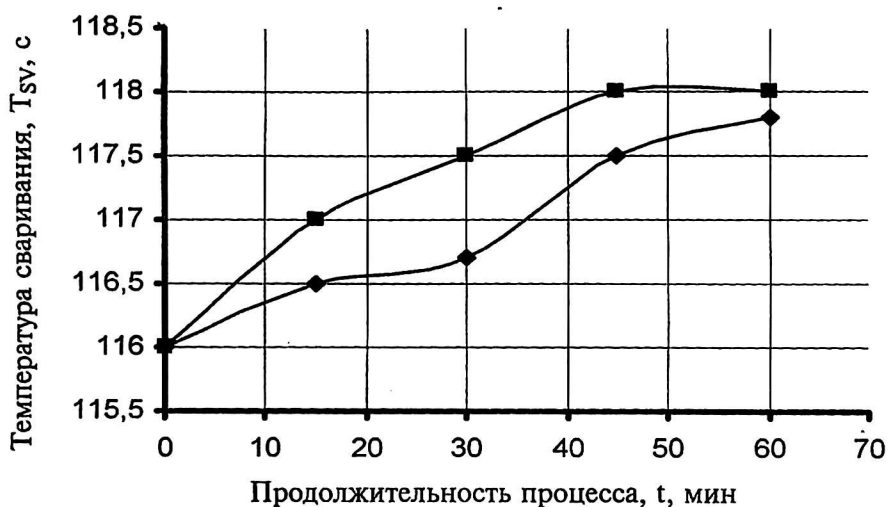


Рис. 4. График зависимости температуры сваривания от продолжительности процесса додубливания:
 —◆— — контрольный образец; —■— — опытный образец

Анализ влияния низкотемпературной плазмы на процессы додубливания и нейтрализации показывает, что ВЧЕ-плазменная обработка приводит к сокращению процесса додубливания на 20—25 %, процесса нейтрализации на 20 %.

Заключение

Показан перспективный метод обработки натуральной кожи для верха обуви из шкур крупного рогатого скота высокочастотной низкотемпературной плазмой, который ведет к созданию

кожи с улучшенными свойствами, сокращению расхода химических реагентов, сокращению продолжительности процессов додубливания, нейтрализации, крашения.

Литература

1. Абдуллин И. Ш., Желтухин В. С., Кашапов Н. Ф. Высоко-кочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. — Казань: Изд-во Казанского ун-та, 2000. — 348 с.
2. Данилкович А. Г., Чурсин В. И. Практикум по химии и технологии кожи и меха. — М.: ЦНИИКП, 2002. — 413 с.

High-frequency plasma handling of a natural skin during its dyeing

I. Sh. Abdullin, L. Yu. Makhotkina, G. R. Fakhрутdinova
 Kazan State Technological University, Kazan, Russia

Consideration is made to possibility of using a volumetric handling of an intermediate product in a stream of plasma of a high-frequency capacitive low-pressure discharge with the purpose of improvement of the quality of skin production from skin of large horned cattle.