

На правах рукописи



ПАНКОВА Евгения Александровна

**НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ФИНИШНОЙ ОТДЕЛКИ МЕХА С ПРИМЕНЕНИЕМ
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ, НАНОМАТЕРИАЛОВ И
НАНОПОКРЫТИЙ**

05.19.01 – Материаловедение производств текстильной
и легкой промышленности

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Казань - 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Абдуллин Ильдар Шаукатович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Кудинов Владимир Владимирович

доктор технических наук, профессор
Костылева Валентина Владимировна

доктор технических наук, профессор
Исрафилов Ирек Хуснемарданович

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Восточно- Сибирский
государственный университет технологий и
управления», г. Улан-Удэ

Защита состоится «29» декабря 2011 года в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.09 при ФГБОУ ВПО «КНИТУ», по адресу: 420015, г.Казань, ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета.

Автореферат разослан «29» ноября 2011 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук



Н.В. Тихонова

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Доля продукции легкой промышленности в ВВП страны неуклонно уменьшается, а насыщение российского рынка импортными товарами привело к существенному сужению сегмента отечественных товаров. Такое положение дел не может не беспокоить, поскольку ставит под угрозу существование отрасли в целом. В частности, отечественный рынок меховых изделий в настоящее время на 70-75% наполнен импортными изделиями, в то время как производственные мощности отечественных меховых предприятий используются лишь на 20-25 %. Объясняется это прежде всего тем, что отечественные изделия из меха в ряде случаев существенно уступают импортным по качеству и дизайну. В связи с этим, одной из основных задач промышленного производства является повышение его технического уровня и конкурентоспособности самой продукции. Решение этой задачи тесно связано с совершенствованием технологии изготовления материалов и, в частности, с созданием требуемых показателей качества. Эксперты НО «Союз меховщиков» считают, что повышение конкурентоспособности отечественной меховой продукции можно ожидать в первую очередь за счет повышения качества и расширения ассортимента меховых изделий. Однако в настоящее время для производства изделий легкой промышленности в основном используют импортные химические материалы и оборудование, что ставит в невыгодные условия отечественных производителей. Кроме того, традиционные методы модификации меховых материалов (механические, химические) практически исчерпали свои возможности. Изменить данную ситуацию в отрасли можно только за счет применения отечественных «прорывных» технологий, которые позволят существенно повысить качество товаров, снизить себестоимость, уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду, расширить ассортимент выпускаемой продукции.

Поскольку получение мехового полуфабриката, конкурентоспособного на мировом рынке, на базе традиционных технологий невозможно, то для разработки технологических основ отделочных процессов и операций рассматривались электрофизические методы, в частности, воздействие плазмы пониженного давления. Многообразие существующих форм плазменных разрядов (тлеющий, ВЧЕ, ВЧИ, дуговой и т.д.) обеспечивает данному способу обработки широту и разнонаправленность применения. Обзор и анализ видов плазменных разрядов показал перспективность применения некоторых форм для обработки мехового полуфабриката с целью корректировки имеющихся качественных характеристик (придания необычной оригинальной окраски, блеска, шелковистости и рассыпчатости волосяного покрова, обеспечения тонкой, мягкой, легкой и одновременно прочной кожаной ткани с хорошей потяжкой) и формирования у него комплекса новых уникальных характеристик (бактерицидности, низкой электризуемости, биологической устойчивости, регулируемых сорбционных характеристик) для обеспечения его конкурентоспособности на мировом рынке.

Диссертационная работа направлена на решение актуальной проблемы – создание конкурентоспособных меховых материалов с новыми уникальными свойствами путем плазмохимической модификации, образующих их коллаген- и кератинсодержащих высокомолекулярных материалов (ВММ) на стадии готового мехового полуфабриката.

В диссертации изложены работы автора в период с 2005 по 2011 г.г. по исследованию эстетических, потребительских и эксплуатационных свойств мехового полуфабриката в результате его плазмохимической модификации.

Работа выполнена в Казанском национальном исследовательском технологическом университете в рамках научно-исследовательской работы по теме «Разработка материалов, способов, устройств и методик в областях информационных технологий, машиностроения и приборостроения, биологии и медицины, пищевых и химических технологий, энергосбережении, экологии и рационального природопользования» (государственный контракт №7282 р /10122 от 31 июля 2009 года) при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, по федеральной целевой программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 г.г.» по теме «Развитие Центра коллективного пользования научным оборудованием в области получения и исследования наночастиц оксидов металлов, металлов и полимеров с заданными химическим составом и формой» в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Наноматериалы и нанотехнологии».

Цель работы и задачи исследования. Целью работы является разработка научно-технологических основ финишной отделки меховых полуфабрикатов, позволяющих создать конкурентоспособные меховые материалы с комплексом уникальных характеристик (необычной оригинальной окраской; блестящим, шелковистым и рассыпчатым волосяным покровом; тонкой, мягкой, легкой и одновременно прочной кожаной тканью с хорошей потяжкой; бактерицидными свойствами; низкой электризуемостью, устойчивых к действию биологических объектов и регулируемые сорбционными характеристиками) с применением плазмохимической обработки, наноматериалов и нанопокровов.

Поставленная цель достигается решением следующих основных задач:

1. Анализ рынка меховых полуфабрикатов, оценка их свойств и структуры, а также существующих технологий повышения качества. Обоснование возможности улучшения свойств мехового полуфабриката с помощью плазмохимической модификации.

2. Выбор объектов исследования, разработка оборудования и определение методов и методик исследования.

3. Проведение экспериментальных исследований влияния объемной плазмохимической модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ на химические, сорбционные, физико-механические и эстетические характеристики мехового полуфабриката.

4. Исследование изменения химических, сорбционных, физико-механических и эстетических характеристик мехового полуфабриката в результате модификации поверхности коллаген- и кератинсодержащих высокомолекулярных материалов путем нанесения наноматериалов и формирования нанопокровов.

5. Разработка физической и математической моделей взаимодействия наночастиц серебра с ВЧИ плазмой и выявление механизма формирования металлических нанопокровов на поверхности коллаген- и кератинсодержащих ВММ в результате плазмохимической обработки.

6. Разработка технологий финишной отделки меховых материалов, позволяющих получить мех с новыми уникальными свойствами (необычной оригинальной окраской, блестящим, шелковистым и рассыпчатым волосиным покровом, тонкой, мягкой, легкой и одновременно прочной кожаной тканью с хорошей потяжкой, бактерицидными свойствами, низкой электризуемостью, устойчивый к действию биологических объектов и регулируемые сорбционными характеристиками).

Методики исследования. В качестве объектов исследования выбраны меховые полуфабрикаты из шкур овчины меховой, шкурок кролика, ондатры, каракуля, норки и серки. Данный выбор сделан на основании сегментации рынка меховых полуфабрикатов и обусловлен масштабом их использования и проблематикой при их эксплуатации. Также в качестве объектов использовались модельные материалы (глицин, желатин), поскольку их использование упростило понимание химизма процессов плазменной модификации и обеспечит наибольшую их наглядность.

Для установления закономерностей влияния плазмохимической модификации на свойства меховых материалов, а также нанопокровов формируемых на их поверхности использовали широкий спектр современных методов и методик исследования: сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ при больших углах рассеяния, ИК-спектрофотометрия, метод синхронного термического анализа, атомно-силовая микроскопия, метод динамического рассеяния света, а также стандартные методики определения химических, сорбционных, физико-механических и эстетических показателей кожаной ткани и волосиного покрова меха. При теоретических исследованиях использованы современные методы численного интегрирования дифференциальных уравнений. Результаты измерений и исследований обрабатывались с применением методов математической статистики.

Научная новизна работы.

1. Разработаны научно-технологические основы финишной отделки всех видов меха с применением плазмохимической обработки, включающие физико-химическую и математическую модели модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ, а также механизмы формирования наноструктур на их поверхности.

2. Впервые установлено, что путем ВЧЕ плазмохимической модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ с применением активных газов наряду с конформационными изменениями структуры осуществляется деликатная химическая модификация натуральных ВММ, позволяющая сформировать у них комплекс уникальных свойств (мягкую, легкую и одновременно прочную кожную ткань с хорошей потяжкой и регулируемыми сорбционными характеристиками). Показано, что метод ионно-плазменного напыления позволяет формировать на поверхности волосяного покрова меха нанопокртия из металлов и их соединений. Последовательная ВЧЕ плазмохимическая модификация и ионно-плазменное напыление обеспечивают шкуркам наряду с мягкой, легкой и прочной кожной тканью, оригинальную окраску «металлик», устойчивость к биологическим воздействиям, светостойкость окраски, прочность волосяного покрова и улучшение трибоэлектрических свойств.

3. Разработаны физическая и математическая модели процесса взаимодействия наночастиц серебра с ВЧИ плазмой пониженного давления, с помощью которых установлено, что наночастицы в условиях плазмы полностью распыляются, и серебро поступает на поверхность мехового полуфабриката в виде атомарно-ионного потока.

4. Впервые установлено, что обработка мехового полуфабриката наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы пониженного давления способствует активации функциональных групп белка и наночастиц серебра, в результате чего происходит насыщение поверхностного слоя материала наночастицами серебра и их связывание путем образования комплексных соединений с белком. В результате модификации наблюдается снижение энергии поверхности, что обеспечивает ей водонепроницаемость, происходит максимальное увеличение показателя прочности и наблюдается улучшение трибоэлектрических свойств меха, кроме того, обработанный материал демонстрирует высокие бактерицидные свойства. Сочетание ВЧЕ и ВЧИ плазмохимической модификации обеспечивают материалу мягкую, легкую и прочную кожную ткань с высокими бактерицидными свойствами.

5. Впервые установлено, что комплексное воздействие ВЧЕ, ВЧИ плазмы с применением наноматериалов, а также ионно-плазменного напыления позволяет создать материал с уникальными свойствами: необычной оригинальной окраски, с блестящим, шелковистым и рассыпчатым волосяным покровом, с тонкой, мягкой, легкой и одновременно прочной кожной тканью с хорошей потяжкой, бактерицидными свойствами, с низкой электризуемостью, с регулируемым сорбционными характеристиками, устойчивого к биологическим воздействиям.

6. На основании проведенных исследований разработаны новые технологии финишной отделки любых видов меха, позволяющие создать:

- меховой полуфабрикат с улучшенными эксплуатационными свойствами (гидрофобный, прочный и одновременно эластичный) в результате ВЧЕ

плазменной модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ, осуществляемой последовательно в среде аргона, азота и пропана;

- высококачественный меховой велюр с низким уровнем загрязняемости, высокой прочностью, бактерицидными и улучшенными трибоэлектрическими свойствами в результате многократной плазмохимической модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ (ВЧЕ плазма в среде аргона, азота, обработка наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы);

- высококачественный меховой подкладочный материал, обладающий высокими эксплуатационными характеристиками, высокой бактерицидностью и хорошими сорбционными свойствами в результате многократной плазмохимической модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ (ВЧЕ плазма в среде аргона, азота, обработка наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы, ВЧЕ плазма в среде кислорода);

- позволяет получить безопасный для здоровья человека меховой полуфабрикат с оригинальной окраской «металлик», обладающий повышенной прочностью волосяного покрова (повышается на 25 %), улучшенными трибоэлектрическими свойствами (диэлектрическая проницаемость снижается на 55 %, удельное поверхностное сопротивление волоса уменьшается на 99 %, электрический потенциал, возникающий на поверхности волосяного покрова, понижается на 60 % и остается постоянным во времени независимо от внешних воздействий), светостойкостью окраски (повышается на 12–37 %), а также устойчивостью к биологическим воздействиям в результате многократной плазмохимической модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ (ВЧЕ обработка в среде аргона, ВЧЕ обработка в среде азота, ионно-плазменное напыление).

Практическая значимость работы. На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработаны:

- технология финишной отделки мехового полуфабриката дешевого ассортимента (шкурки кролика, ондатры) позволяющая получить материал с уникальными физико-механическими характеристиками (повышается прочность кожной ткани на 61% и волосяного покрова на 17% при одновременном увеличении относительного удлинения), обеспечивающими не только повышение сроков эксплуатации, но и улучшение формовочной способности материала;

- технология финишной отделки меховой подкладки из шкур овчины, позволяющая получить бактерицидный, гидрофильный материал (время впитывания капли уменьшается на 90%), при одновременном улучшении прочностных характеристик до 150%;

- технология финишной отделки мехового велюра, позволяющая получить материал с бактерицидными свойствами и гидрофобной поверхностью (время впитывания капли увеличивается в два раза), а также с улучшенными прочностными (прочность возрастает до 78%) и трибоэлектрическими характеристиками (снижение потенциала поверхности до 90%);

- технология финишной отделки мехового полуфабриката из шкурок норки каракуля и серки, позволяющая получить безопасный для здоровья человека материал (экспертное заключение ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в РТ» (№45752 от 11 мая 2011г.) с высокими эксплуатационными и эстетическими свойствами: придать шкуркам оригинальную окраску «металлик», повысить устойчивость к биологическим воздействиям на 90 %, повысить устойчивость окраски волосяного покрова шкурок к сухому трению на 33 %, повысить светостойкость окраски на 60 %, повысить прочность и относительное удлинение на 78,2 % и 5 % соответственно, снизить диэлектрическую проницаемость на 52 %, уменьшить удельное поверхностное сопротивление волоса на 99 %, понизить электрический потенциал, возникающий на поверхности волосяного покрова на 35 % и обеспечить его постоянство во времени независимо от внешних воздействий.

Разработана промышленная установка, позволяющая проводить единовременную партионную загрузку и многократную, последовательную плазмохимическую обработку мехового полуфабриката из любых видов меха. Созданные технологические процессы внедрены в промышленное производство на ООО «Мелита» и ООО «Меховщик».

Суммарный экономический эффект от внедрения плазменной обработки в технологии отделки меховых материалов составляет 5 млн.руб. в год.

Таким образом, диссертационная работа представляет собой научно-обоснованные технологические разработки, обеспечивающие решение ряда важнейших прикладных задач меховой отрасли промышленности, имеющих большое народно-хозяйственное и социальное значение и заключающихся в создании меховых полуфабрикатов с комплексом уникальных характеристик (необычной оригинальной окраской; блестящим, шелковистым и рассыпчатым волосяным покровом; тонкой, мягкой, легкой и одновременно прочной кожаной тканью с хорошей потяжкой; бактерицидными свойствами; низкой электризуемостью, устойчивых к действию биологических объектов и регулируемые сорбционными характеристиками), а также разработке новых технологических процессов их получения, за счет применения плазмохимической обработки, наноматериалов и нанопокровтий.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Научно-технологические основы финишной отделки меха с применением плазмохимической обработки, основанные на физико-химической и математической моделях модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ, а также механизмах формирования наноструктур на их поверхности.

2. Результаты экспериментальных исследований, устанавливающие, что путем ВЧЕ плазмохимической модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ с применением активных газов наряду с конформационными изменениями структуры осуществляется деликатная химическая модификация натуральных ВММ, позволяющая сформировать у них комплекс уникальных свойств (мягкую, легкую и одновременно прочную кожаную ткань с хорошей

потяжкой и регулируемые сорбционными характеристиками). Показано, что метод ионно-плазменного напыления позволяет формировать на поверхности волосяного покрова меха нанопокртия из металлов и их соединений. Последовательная ВЧЕ плазмохимическая модификация и ионно-плазменное напыление обеспечивают шкуркам наряду с мягкой, легкой и прочной кожаной тканью, оригинальную окраску «металлик», устойчивость к биологическим воздействиям, светостойкость окраски, прочность волосяного покрова и улучшение трибоэлектрических свойств.

3. Физическая и математическая модели процесса взаимодействия наночастиц серебра с ВЧИ плазмой пониженного давления и установленные с их помощью закономерности плазменного распыления наночастиц.

4. Впервые установлено, что обработка мехового полуфабриката наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы пониженного давления способствует активации функциональных групп белка и наночастиц серебра, в результате чего происходит насыщение поверхностного слоя материала наночастицами серебра и их связывание путем образования комплексных соединений с белком. В результате модификации наблюдается снижение энергии поверхности, что обеспечивает ей водонепроницаемость, происходит максимальное увеличение показателя прочности, и наблюдается улучшение трибоэлектрических свойств меха, кроме того, обработанный материал демонстрирует высокие бактерицидные свойства. Сочетание ВЧЕ и ВЧИ плазмохимической модификации обеспечивает материалу мягкую, легкую и прочную кожаную ткань с высокими бактерицидными свойствами.

5. Впервые установлено, что комплексное воздействие ВЧЕ, ВЧИ плазмы с применением наноматериалов, а также ионно-плазменного напыления позволяет создать материал с уникальными свойствами: необычной оригинальной окраски, с блестящим, шелковистым и рассыпчатым волосяным покровом, с тонкой, мягкой, легкой и одновременно прочной кожаной тканью с хорошей потяжкой, бактерицидными свойствами, с низкой электризуемостью, с регулируемые сорбционными характеристиками, устойчивого к биологическим воздействиям.

6. Новые технологии финишной отделки меха, позволяющие создать:

- меховой полуфабрикат с улучшенными эксплуатационными свойствами (гидрофобный, прочный и одновременно эластичный) в результате многократной ВЧЕ плазменной модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ, осуществляемой последовательно в среде аргона, азота и пропана;

- высококачественный меховой велюр с низким уровнем загрязняемости, высокой прочностью, бактерицидными и улучшенными трибоэлектрическими свойствами в результате многократной плазмохимической модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ (ВЧЕ плазма в среде аргона, азота, обработка наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы);

- высококачественный меховой подкладочный материал, обладающий высокими эксплуатационными характеристиками, высокой бактерицидностью

и хорошими сорбционными свойствами в результате многократной плазмохимической модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ (ВЧЕ плазма в среде аргона, азота, обработка наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы, ВЧЕ плазма в среде кислорода);

- позволяет получить безопасный для здоровья человека меховой полуфабрикат (экспертное заключение ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в РТ» №45752 от 11 мая 2011г. с оригинальной окраской «металлик», обладающий повышенной прочностью волосяного покрова (повышается на 25 %), улучшенными трибоэлектрическими свойствами (диэлектрическая проницаемость снижается на 55 %, удельное поверхностное сопротивление волоса уменьшается на 99 %, электрический потенциал, возникающий на поверхности волосяного покрова, понижается на 60 % и остается постоянным во времени независимо от внешних воздействий), светостойкостью окраски (повышается на 12–37 %), а также устойчивостью к биологическим воздействиям в результате многократной плазмохимической модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ (ВЧЕ обработка в среде аргона, ВЧЕ обработка в среде азота, ионно-плазменное напыление).

Достоверность научных положений, результатов и выводов обеспечивается: использованием современных аттестационных измерительных средств и апробированных методик испытаний согласно ГОСТ; анализом точности измерений; согласованностью теоретических результатов с собственными экспериментальными данными и данными экспериментов и теоретическими расчетами из литературных источников; использованием апробированных базовых методов математического моделирования и допущений, основанных на фундаментальных законах, а также современных численных методов решения физических задач, статистической обработкой результатов измерений.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались на международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности» (Казань, 2007 - 2011), XIV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технология СТТ2008» (Томск, 2008), Международной научно-технической конференции «Современные проблемы текстильной и легкой промышленности» (Москва, 2008), Всероссийской научно-технической конференции студентов и молодых ученых «Дни науки 2008» (Санкт-Петербург, 2008), VI Международной научно-практической конференции «Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование» (Улан-Удэ, 2008, 2010, 2011), V Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии «XII Школа по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ» (Иваново 2008), Международной научно-практической конференции «Проблемы дизайн-проектирования и оформления изделий легкой промышленности» (Казань 2008), Международной конференции по

физике плазмы и УТС (Звенигород, 2009, 2010, 2011), III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем» (Бийск, 2009), Всероссийской молодежной научной конференции «Мавлютовские чтения» (Уфа, 2009), XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - V Кирпичниковские чтения» (Казань, 2009), Международной научно-практической конференции, посвященной 175-летию подготовки специалистов в области колорирования текстиля «Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля. Синтеза и применения красителей» (Санкт-Петербург, 2009), Международной научно-технической и образовательной конференции «Образование и наука - производству» (Набережные Челны, 2010), III Международной научно-практической конференции «Современные экологические безопасные технологии производства кожи и меха» (Киев, 2010), научно-технической конференции «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий» (Казань, 2010), Международной научно-технической конференции «Инновационность научных исследований в текстильной и легкой промышленности» (Москва, 2010), Международной конференции «Физика высокочастотных разрядов» (Казань, 2011), материалы Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Казань, 2010), и ежегодной научной сессии КГТУ (Казань, 2008-2010).

Основные результаты работы изложены в 63 публикациях, в том числе в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов докторской диссертации – 17.

Личный вклад автора в опубликованных в соавторстве работах состоит в постановке целей и задач исследований, выборе и обосновании методик эксперимента; непосредственном участии в их проведении; анализе и обобщении полученных экспериментальных результатов; в разработке математической модели физико-химической модификации; формировании научных выводов. Вклад автора является решающим во всех разделах работы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, библиографии из 320 наименований и приложения. Диссертация изложена на 300 страницах машинописного текста, содержит 100 рисунков, 25 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность темы диссертационной работы, определены цели и намечены задачи для их достижения, показана научная новизна, практическая значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту, также представлена структура диссертации.

В первой главе приведен анализ мирового рынка меховых товаров и изделий, изучены особенности их свойств, а также требований, предъявляемых

к меховым материалам. Описаны существующие технологии отделки меха, выявлена невозможность получения на базе традиционных технологий конкурентоспособного на мировом рынке мехового полуфабриката, показана перспективность применения ВЧЕ и ВЧИ плазменной обработки, а также магнетронного и ионно-плазменного напыления с целью формирования у мехового полуфабриката комплекса уникальных характеристик. На основе анализа технологий отделки проведено обобщение результатов исследований, что позволило сформулировать цель и основные задачи работы.

Во второй главе дан выбор и описание объектов, методов и средств исследования свойств материалов, методик проведения экспериментов. В качестве основных объектов исследования выбраны шкуры овчины меховой и шкурки каракуля, норки, серки, кролика, ондатры. Для установления закономерностей воздействия плазмохимической обработки на коллаген- и кератинсодержащие ВММ в качестве объектов использовались упрощенные модельные материалы: глицин и желатин. Для обеспечения натуральным меховым материалам бактерицидных свойств применялись наночастицы серебра (коллоидный раствор). Для решения поставленных задач в работе описаны установки, используемые для модификации меховых материалов:

- ВЧЕ плазменная установка, для получения емкостного разряда пониженного давления. Входные параметры плазменной установки варьировались в следующих пределах: мощность разряда (W_p) 0,1-2,5кВт, 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 (τ) 1-9 мин. В качестве плазмообразующих газов использовались аргон, азот, пропан, кислород, а также смеси указанных газов;

- ВЧИ плазменная установка для нанесения наноматериалов на поверхность меха. Входные параметры плазменной установки варьировались в следующих пределах: мощность разряда (W_p) 0,5-2,0.кВт, рабочее давление в разрядной камере (P) 13,3-30 Па; расход плазмообразующего газа (G) 0,04-1,2 г/с; частота генератора (f) 1,76 МГц, продолжительность обработки (τ) 1-10 мин. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон;

- установка ионно-плазменного напыления ННВ-6.6-И1. Входные параметры установки варьировались в следующих пределах: ток дуги (I_d) 65 ± 5 А, давление в вакуумной камере (P) 0,02 Па, опорное напряжение ($U_{оп}$) 0 - 60В, продолжительность обработки (τ) 0,5 - 3,5 мин, вращение образцов со скоростью 1,5-2 оборота в минуту. В качестве плазмообразующих газов использовали аргон и азот.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния объемной плазмохимической обработки коллаген- и кератинсодержащих ВММ на качественные характеристики мехового полуфабриката. Согласно типологии потребителей, меховые изделия делят на несколько групп (дорогой ассортимент, ассортимент средней стоимости, дешевый ассортимент), что обусловлено социально-

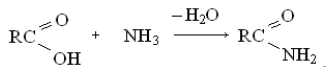
экономическими позициями потребителей, а также качественными характеристиками меховых материалов. Целый ряд меховых полуфабрикатов в силу своих биологических особенностей не могут быть конкурентоспособными, а их востребованность на рынке обуславливается экономическими соображениями, такие виды отнесены к дешевому ассортименту (кролик, ондатра, сурок и т.д.). Для меховых полуфабрикатов этого ассортимента особую значимость имеет повышение физико-механических характеристик. Увеличение прочности меха в традиционных обработках достигается за счет дополнительного структурирования кожной ткани, однако это влечет за собой снижение подвижности структурных элементов и способствует снижению пластичности, мягкости и драпируемости материала; в этой связи особую актуальность приобретает создание материала обладающего высокими прочностными характеристиками наряду с сохранением эластичности. Для меховых полуфабрикатов ассортимента средней стоимости наряду с высокими физико-механическими характеристиками важно присутствие ряда специфических свойств - гидрофильности и бактерицидности для меховой подкладки, гидрофобности и легкости для мехового велюра и т.д. В свою очередь к меховым полуфабрикатам дорогого ассортимента предъявляются завышенные требования, касающиеся не только его эксплуатационных свойств, но и эстетических характеристик, поэтому для повышения его конкурентоспособности необходимо обеспечить цвет, блеск, драпируемость, гидрофобность, биологическую стойкость и низкую электризуемость.

Обширный диапазон назначения мехового полуфабриката определяет огромное количество технологий отделки, однако, принимая во внимание дороговизну химических материалов и оборудования, применяемых в традиционных технологиях, а также их токсичность наряду с экономической ситуацией в стране в целом повышение конкурентоспособности отечественного мехового полуфабриката традиционными методами становится недостижимой задачей. В этой связи возникла необходимость разработки технологии отделки, которая обеспечит меховому полуфабрикату комплекс требуемых характеристик, определяемых его назначением. Поскольку получение мехового полуфабриката, конкурентоспособного на мировом рынке, на базе традиционных технологий невозможно, то для разработки технологических основ отделочных процессов и операций рассматривалось применение электрофизических методов, в частности воздействие ВЧ плазмы пониженного давления. Многообразие существующих форм плазменных разрядов (тлеющий, ВЧЕ, ВЧИ, дуговой и т.д.) обеспечивает данному способу обработки широту и разнонаправленность применения. Обзор и анализ видов плазменных разрядов показал перспективность применения некоторых форм для обработки мехового полуфабриката, с целью формирования у него комплекса новых уникальных характеристик для обеспечения его конкурентоспособности на мировом рынке. При выборе формы разряда исходили из механизма его воздействия на материал и комплекса искомых характеристик. Для обеспечения совокупности

прочностных характеристик наряду с эластичностью, необходима структурная модификация материала на уровне наноструктуры, что в свою очередь повлечет изменение микро- и макроструктуры и обеспечит изменение его свойств. Процесс взаимодействия ВЧЕ плазмы пониженного давления с натуральными ВММ на качественном уровне представляет собой совокупный вклад трех процессов: рекомбинация ионов на поверхности и в объеме; передача энергии, приобретенной в слое поверхностного заряда у поверхности твердого тела; термическое воздействие на материал. Взаимодействие потоков заряженных частиц, поступающих на внешнюю поверхность из плазмы с энергией от 70 до 100 эВ, а на внутреннюю - из объема пор и капилляров с выделением энергии от 12,1 до 24,4 эВ, приводит к изменению коллагена и кератина на надмолекулярном уровне и как следствие к структурным изменениям материала в целом и обеспечивает изменение его качественных характеристик (физических и механических). При взаимодействии с плазмой, молекулы плазмообразующего газа и продукты их превращений воздействуют на контактирующую поверхность, поэтому варьирование параметров плазмохимической обработки, в частности изменение состава плазмообразующего газа, позволит изменять свойства обрабатываемого материала. Поэтому для структурной модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ, формирующих меховой полуфабрикат с целью обеспечения материалу высоких прочностных характеристик наряду с сохранением эластичности, применялась ВЧЕ плазмохимическая модификация.

Учитывая сложность структурной организации рассматриваемых белков, первоначально исследования проводились на модельных материалах, поскольку их использование, упростит понимание химизма процессов плазмохимической модификации и обеспечит наибольшую их наглядность (в случае желатина обработке подвергали желатиновые пленки). Образцы модельных соединений подвергали ВЧ плазменной обработке в среде различных плазмообразующих газов, после чего анализировали с применением ИК-спектроскопии. В ИК спектрах белков просматриваются несколько относительно сильных полос поглощения, которые относятся к колебаниям пептидной группы $-\text{CONH}-$ ($1597-1672 \text{ см}^{-1}$, $1480-1575 \text{ см}^{-1}$, $1229 - 1301 \text{ см}^{-1}$, $625-767 \text{ см}^{-1}$, $640 - 800 \text{ см}^{-1}$, $537-606 \text{ см}^{-1}$, 3100 см^{-1} , 3330 см^{-1}). В области поглощения $3600-2500 \text{ см}^{-1}$ также проявляются водородные связи, наличие которых приводит к сдвигу энергии пептидных колебаний, а также валентные колебания группы NH_2 и NH , которые склонны к образованию меж- и внутримолекулярных водородных связей, что способствует смещению полосы поглощения в низкочастотную область. Деформационные колебания NH_2 -группы проявляют в области $900-650 \text{ см}^{-1}$, где они также накладываются на полосы поглощения амидных компонент (амид V), смещенных в сторону высоких частот из-за наличия водородных связей. Кроме перечисленных областей поглощения на спектрах просматриваются пики в следующих диапазонах, представляющих интерес: $2400-2300 \text{ см}^{-1}$, в данном диапазоне проявляются карбоксилат-ионы, соли

аминов, а также валентные колебания группы $C\equiv N$, все перечисленные группировки присутствуют в белковых структурах; $1000-1100\text{см}^{-1}$, 1550см^{-1} указанные диапазоны характерны для поглощения карбоксильных и карбонильных составляющих. Во всех идентифицируемых нами спектрах присутствуют все описанные пики при 3300 , 3100 , $3000-2800$, 2300см^{-1} , однако использование различных плазмообразующих газов меняет интенсивность полос поглощения. Исследования на модельных материалах показали, что при плазменной обработке в среде аргона изменений химического состава под воздействием плазмы не происходит (рис. 1). В случае обработки желатина кислородсодержащей плазмой, наблюдается увеличение содержания кислородсодержащих групп, что свидетельствует о химическом взаимодействии функциональных групп белка с ионами плазмообразующего газа. Из рисунка 1 видно, что в образце, обработанном кислородсодержащей плазмой происходит усиление интенсивности пика в области $2300-2400\text{см}^{-1}$, характерного для карбоксилат ионов. В свою очередь увеличение количества данных групп в материале вызывает увеличение количества реакций солеобразования между группами COO^- и NH_3^+ и, как следствие, к снижению количества содержания аминогрупп, что подтверждается данными ИК спектроскопии (уменьшением интенсивности пика в области $800-900\text{см}^{-1}$, характеризующем аминосоставляющую). При использовании азота в качестве плазмообразующего газа на первом этапе в результате частичной ионизации азота под воздействием электромагнитного поля в рабочей зоне образуются реакционноспособные компоненты (ионы азота (N^+), атомарный азот (N) и нейтральные молекулы (N_2)), которые при взаимодействии с органическими веществами способны образовывать соединения типа NH_3 , после чего образовавшийся NH_3 , взаимодействует с карбоксилком с образованием первичного амида по схеме:



Об образовании амида свидетельствует значительное увеличение пика в области $800-900\text{см}^{-1}$ (рис. 1), а также уменьшение интенсивности и изменение характера пиков в областях $2300-2400\text{см}^{-1}$, 1400см^{-1} , 1500см^{-1} .

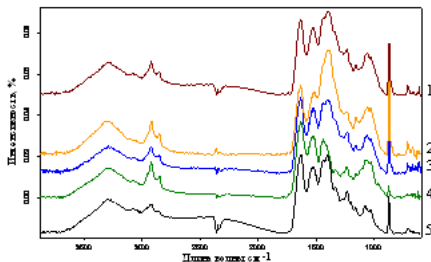


Рис. 1. ИК спектры желатиновых пленок: 1 – контрольный образец; 2 – образец, обработанный ВЧЕ плазмой пониженного давления в среде азота, 3 – образец, обработанный ВЧЕ плазмой пониженного давления в среде аргона, 4 – образец, обработанный ВЧЕ плазмой пониженного давления в среде пропана, 5 – образец, обработанный ВЧЕ плазмой пониженного давления в среде кислорода.

В результате ряда процессов воздействующих на плазмообразующий газ (пропан) при обработке, происходит его распад на отдельные радикалы (CH^\bullet , CH_2^\bullet , CH_3^\bullet), появление столь реакционноспособных группировок приводит к взаимодействию их с белком и увеличению содержания метильных групп в образце. Данный факт подтверждается данными ИК спектроскопии, увеличением пика в области $3000\text{-}2800\text{ см}^{-1}$, характерного для метильной группы. Снижение интенсивности пиков в областях, характерных для карбоксилатионов и аминокостяющих, вызвано взаимодействием крайне активного радикала CH_3^\bullet с функциональными группами COOH и NH_2 .

На основании полученных результатов изменений, происходящих в коллаген- и кератинсодержащих ВММ в результате плазмохимической модификации, определена последовательность данных обработок с целью формирования у мехового полуфабриката комплекса уникальных характеристик, определяемых назначением материала. Например, для получения прочного и одновременно эластичного материала с гидрофобной поверхностью необходима последовательная обработка в среде аргона, азота и пропана.

Установлено, что плазменная модификация мехового полуфабриката в среде аргона не приводит к химическим изменениям материала. Это подтверждается результатами ИК спектроскопии кожаной ткани и волосяного покрова мехового полуфабриката. Анализ ИК спектров показал их полную идентичность независимо от режима обработки. Изменение структурных характеристик мехового материала в ходе обработки аргоновой плазмой оценивали по микрофотографиям, полученным с помощью растровой электронной микроскопии. Установлено, что обработанные образцы характеризуются более разделенной тонковолокнистой структурой по сравнению с контрольным образцом.

Исследование сорбционных характеристик мехового полуфабриката показало, что обработка мехового полуфабриката из шкур овчины при мощностях от 0,7 до 1,82кВт обеспечивает ему гидрофильные свойства (время впитывания капли снижается на 60%), а при мощности, вкладываемой в разряд от 1,82 до 2,2кВт, материал демонстрирует гидрофобные свойства (время впитывания капли увеличивается на 100%). Кроме того, у материала, обработанного аргоновой плазмой, наблюдается значительное улучшение физико-механических характеристик (прочность возрастает до 100%).

Одной из особенностей коллаген- и кератинсодержащих материалов, влияющих на комплекс свойств меха, является их многоуровневая капиллярно-пористая структура, при этом площадь внутренней поверхности, образованная поверхностью пор и капилляров, значительно превышает площадь наружной поверхности. Наибольший вклад в модификацию наружной поверхности вносят три вышеперечисленных процесса, а в модификацию внутренней поверхности - рекомбинация ионов и термическое воздействие. Таким образом, происходит одновременно обработка внешней поверхности материалов и внутренней

поверхности пор и капилляров. Взаимодействие потоков заряженных частиц, поступающих на внешнюю поверхность из плазмы с энергией от 70 до 100 эВ, а на внутреннюю из объема пор и капилляров с выделением энергии от 12,1 до 24,4 эВ приводит к изменению коллагена на надмолекулярном уровне. На основании полученных результатов, можно сделать вывод, что плазменная модификация коллаген- и кератинсодержащих ВММ в среде аргона обеспечивает конформационные изменения их структурных элементов, не приводит к их химической модификации, однако позволяет путем варьирования параметров плазменной обработки в широком диапазоне изменять сорбционные характеристики мехового полуфабриката (от максимально гидрофобных до максимально гидрофильных) при одновременном улучшении его физико-механических характеристик. Однако следует отметить, что из-за биологических особенностей различных видов мехового полуфабриката для каждого вида необходимо будет осуществлять подбор режимов, обеспечивающих гамму искомых характеристик, что вызовет трудности из-за многообразия, перерабатываемого мехового сырья. Поэтому для модификации мехового полуфабриката устанавливается режим, обеспечивающий предварительную структурную подготовку материала для формирования у него комплекса искомых характеристик (ВЧЕ плазменная обработка в режиме $G=0,04\text{г/с}$; $P=26,6\text{Па}$; $W_p=1,54\text{кВт}$, $\tau=3\text{мин}$).

Результаты ИК спектроскопии желатиновых пленок показали после обработки азотсодержащей плазмой увеличение доли амид- и аминокислотсодержащих групп, что также подтверждается ИК спектрами мехового полуфабриката. Данный факт должен обеспечить увеличение показателя прочности, поэтому меховой полуфабрикат, обработанный в аргоновой плазме подвергали повторной обработке в среде азота. Анализ физико-механических показателей мехового полуфабриката после плазмохимической модификации в среде азота подтвердил увеличение прочности (до 15%), с одновременным ростом показателя относительного удлинения (до 10%). Это свидетельствует о том, что образованные амидные связи имеют внутримолекулярный характер и не образуют поперечных сшивок. При традиционных обработках достижение подобного эффекта невозможно, поскольку увеличение прочности всегда сопровождается снижением относительного удлинения. Для полноты оценки полученного эффекта анализировали деформационные кривые кожаной ткани. Установили, что образцы прошедшие плазмохимическую обработку не только растягиваются, но и способны более эффективно по сравнению с контрольным образцом восстанавливаться после растяжения, т.е. обладают пластичностью. Хорошая пластичность дает возможность при расправке шкурок изменять не только их конфигурацию в желаемых направлениях, но также и площадь, что особенно ценится при выполнении скорняжных работ. Исследование прочностных характеристик волосяного покрова в случае обработки мехового полуфабриката в азотсодержащей плазме также показало увеличение показателя прочности до 17 %.

С целью придания гидрофобности шкурки подвергали еще одной плазменной обработке в пропане. В результате обработки меховой материал проявляет гидрофобные свойства (время впитывания капли обработанного образца увеличивается на 40%), а обработка при мощности разряда от 1,46 до 2,0 кВт при продолжительности 3-5 мин позволяет увеличить прочность от 40 до 120%. В результате проведенных экспериментов установлено, что ВЧЕ плазменная модификация коллаген- и кератинсодержащих ВММ, осуществляемая последовательно в среде аргона, азота и пропана позволяет получить одновременно прочный и эластичный меховой полуфабрикат, что значительно повышает его эксплуатационные свойства. Кроме того, повышенная гидрофобность поверхности обеспечивает меховому изделию увеличение сроков носки, а высокая прочность позволяет снизить толщину кожаной ткани, придавая тем самым материалу легкость и драпируемость. Необходимо также отметить, что в условиях потепления климата и большого количества осадков гидрофобность мехового полуфабриката приобретает особую актуальность. В случае необходимости сохранения гидрофильных характеристик, например в случае подкладочных материалов, обработку в среде пропана следует исключать.

Условия эксплуатации подкладочных материалов способствуют накоплению и размножению внутри материала патогенной флоры, поэтому наряду с улучшением эксплуатационных свойств материала необходимо обеспечить материалу бактерицидные свойства. Особенно актуальным это становится в условиях резкого ухудшения инфекционной обстановки, появления высокопатогенных вирусов. Для придания бактерицидности меховому материалу, предварительно обработанного в среде аргона и азота, необходима дополнительная обработка. В настоящее время для обеспечения материалам бактерицидности широко применяют наночастицы серебра, поэтому на следующей стадии исследовали применение наночастиц серебра для модификации меховых полуфабрикатов. Среди многообразия форм и видов наночастиц серебра, представленных различными производителями, для обработки выбрали коллоидный водный раствор наночастиц серебра «Агбион 2». Учитывая особенности капиллярно-пористого строения кожаной ткани и волосяного покрова, с целью обеспечения равномерности распределения наночастиц и их прочной фиксации на поверхности мехового материала нанесение осуществляли из коллоидного раствора в условиях ВЧИ плазмы пониженного давления. При прохождении смеси плазмообразующего газа и наночастиц серебра через плазменный стужок в результате комплексного воздействия ряда факторов (энергия ионов, кинетический удар, электромагнитное поле, температура) происходит активирование поверхности наночастиц, что делает их реакционноспособными. Активированные наночастицы серебра размером 5-9 нм, распространяясь в газовом потоке, легко проникают внутрь мехового материала и оседают на поверхности его структурных элементов. Ионы серебра способны образовывать комплексные

соединения со многими аминокислотами, входящими в состав белков. В свою очередь часть функциональных группировок на поверхности мехового полуфабриката под действием ионной бомбардировки приобретает повышенную реакционную способность за счет перехода в ионизированное состояние. Все выше описанные механизмы обеспечивают возможность образования комплексных соединений серебра с аминокислотами белков коллагена и кератина за счет вытеснения водорода карбоксильной группы и координационной связи иона серебра с азотом и обеспечивают прочную фиксацию наночастиц. Установление конкретных закономерностей изменения свойств мехового полуфабриката от параметров обработки наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы пониженного давления производилось в зависимости от мощности разряда, расхода плазмообразующего газа, давления, времени воздействия на полуфабрикат и концентрации рабочего раствора. Оптимальные параметры обработки определены с помощью пакета программ STATISTICA 6.0.

Высокое содержание функциональных групп, способных к взаимодействию, способствует быстрой насыщаемости материала наночастицами. В этой связи возникает необходимость регулирования концентраций используемых коллоидных растворов и продолжительности обработки. Поэтому для обработки мехового полуфабриката наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы применяли коллоидные растворы различных концентраций (1%; 0,5%; 0,25%; 0,1%), однако в ходе экспериментальных исследований выявлено, что целесообразным является применение концентраций 0,1% и 0,25%, поскольку увеличение концентрации раствора вызывает ухудшение органолептических свойств мехового полуфабриката. Продолжительность ВЧИ плазменной обработки определяли экспериментальным путем, для этого меховой полуфабрикат обрабатывали в оптимальном режиме ($W_p=0,5\text{кВт}$; $G=0,06\text{ г/с}$) с различной продолжительностью (τ): 1, 3, 5, 7 и 10 минут для каждой выбранной концентрации.

В случае материалов с микропористой поверхностью (поры до 2 нм), наночастицы образуют тонкую пленку, в случае пористых материалов, таких как кожаная ткань и волосяной покров меха, наночастицы проникают внутрь и ориентируются на структурных элементах. Наличие серебра в волосяном покрове меха после обработки подтверждается данными элементного анализа (рис. 2).

О наличии металла в кожаной ткани свидетельствует анализ мехового полуфабриката на содержание минеральных веществ, содержание которых увеличивается в случае обработки на 2-5%.

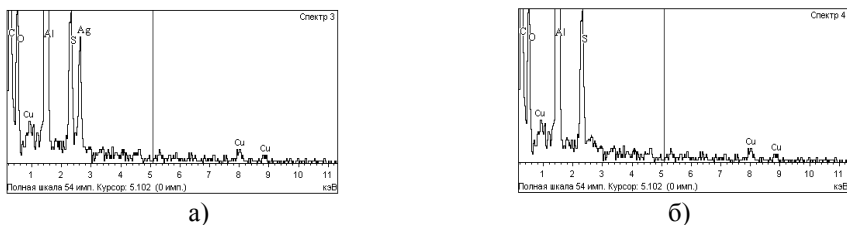


Рис.2. Энергодисперсионные спектры волосяного покрова меховой овчины: а) образец, обработанный наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы в режиме $G=0,06$ г/с; W_p 0,5кВт; $\tau=1$ мин; $C_{\text{раст}}=0,1\%$; б) необработанный образец.

С целью изучения и оценки структурных изменений, происходящих в результате обработки мехового полуфабриката наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы, структура кожной ткани и волосяного покрова исходных и модифицированных образцов исследовалась методом РЭМ (рис. 3).

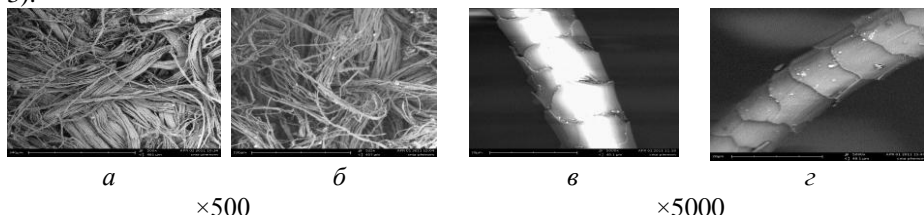


Рис.3. Микрофотографии бахтармянной поверхности кожной ткани и волосяного покрова мехового полуфабриката: а, в – исходный образец; б, г – образец, модифицированный наночастицами в условиях ВЧИ плазмы в режиме $G=0,06$ г/с; W_p 0,5кВт; $\tau=1$ мин; $C_{\text{раст}}=0,1\%$, $\times 500$;

На основе данных электронной микроскопии образцов мехового полуфабриката, имплантация наночастиц серебра в среде ВЧИ плазмы пониженного давления приводит к развитию и дополнительной фиксации волокнисто-пористой структуры дермы, посредством комплексообразования серебра с функциональными группами белка, одновременно повышается шероховатость кутикулы волосяного покрова, обеспечивающая насыщение развитой поверхности волоса наночастицами, а также формирование их в виде целостного монослоя. Описанные изменения морфологии мехового полуфабриката неизбежно приводят к изменению свойств материала в целом и его поверхности в частности. Для изучения поверхностных свойств материала использовали многофункциональный модульный прибор фирмы «KRÜSS GmbH». Установлено, что угол смачивания опытного образца снижается менее интенсивно по сравнению с опытным образцом, кроме того, продолжительность впитывания опытного образца в два раза превышает данный показатель контрольного образца, что свидетельствует о гидрофобности его поверхности. В результате измерения краевого угла и

поверхностного натяжения стало возможным рассчитать энергию поверхности материала. Установлено, что энергия поверхности обработанного образца по сравнению с контрольным снижается в 2,5 раза, это приводит к тому, что вода не может удерживаться на поверхности материала и просто скатывается по ней. Необходимо отметить, что своего максимума данный эффект достигает через 48 часов, т.е. когда окончательно завершается формирование покрытия и поверхность проявляет гидрофобные свойства.

Измерение времени впитывания капли поверхностью показало, что применение концентрации рабочего раствора равной 0,1%, обеспечивает более глубокую имплантацию наночастиц в структуру и постепенное насыщение поверхностного слоя материала, в то время как более высокая концентрация (0,25%), напротив, приводит к быстрому насыщению наночастицами поверхностного слоя дермы, что в последующем затрудняет проникновение наночастиц в более глубокие слои. В случае постепенного насыщения структуры наночастицами, они, располагаясь между структурными элементами способны образовывать поперечные связи и дополнительно структурировать белок, что подтверждается данными измерения показателя температуры сваривания и температуры термического разложения. Как оказалось, в результате обработки происходит увеличение значения показателя температуры сваривания кожаной ткани на 4-5 %, и температуры термического разложения волосяного покрова возрастает на 7%.

Дополнительное структурирование материала вследствие глубокой имплантации наночастиц вглубь структуры и формирования дополнительных поперечных сшивок приводит к увеличению прочности кожаной ткани до 92%. Кроме того, насыщение структуры коллагена и кератина наночастицами металла способствует значительному улучшению трибоэлектрических свойств материала. У обработанного образца даже в состоянии покоя наблюдается значительное снижение потенциала поверхности, для рекомендуемого режима оно составляет 30-40%, при возникновении трения потенциал поверхности обработанного образца снижается до 90% по сравнению с контрольным. Помимо измерения потенциала поверхности мехового полуфабриката для оценки трибоэлектрических свойств волосяного покрова проводились исследования по влиянию обработки раствором наночастиц серебра в условиях ВЧИ плазмы на диэлектрическую проницаемость материала. Проведенные исследования показали, что независимо от времени обработки и концентрации раствора диэлектрическая проницаемость мехового полуфабриката после обработки снижается, что свидетельствует об улучшении проводниковых свойств материала в результате обработки наночастицами по сравнению с необработанным образцом. Это позволяет сделать вывод, что обработка мехового полуфабриката наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы позволяет решить проблему электризуемости волосяного покрова. Органолептическая оценка образцов, обработанных в последовательности: ВЧЕ плазменная обработка в среде аргона, ВЧЕ плазменная обработка в среде азота,

обработка наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы не выявила у них никаких визуальных изменений. Подобная отделка весьма актуальна в случае мехового велюра, когда воздействию окружающей среды подвергается кожаная ткань мехового полуфабриката, она обеспечит меху водонепроницаемость и снизит степень загрязняемости готовых изделий.

Для создания прочного, бактерицидного материала, с гидрофильной поверхностью (например, подкладочные материалы) предлагается следующая последовательность обработки: ВЧЕ плазменная обработка в среде аргона, ВЧЕ плазменная обработка в среде азота, обработка наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы, ВЧЕ плазменная обработка в среде кислорода.

Как видно из результатов исследований, обработка мехового полуфабриката наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы значительно повышает его качество, однако придает полуфабрикату гидрофобность, нежелательную для подкладочных материалов, поэтому с целью придания материалу гидрофильных свойств его подвергали ВЧЕ плазменной обработке в среде кислорода. Взаимодействие мехового полуфабриката с кислородной или кислородсодержащей плазмой приводит к образованию полярных групп в поверхностном слое, что подтверждается данными ИК – спектроскопии. При традиционных способах обработки улучшение сорбционных характеристик достигается путем дополнительного разделения структуры, что в свою очередь приводит к некоторому снижению физико-механических свойств и наоборот. Подобное сочетание качеств актуально для подкладочных материалов, поскольку подкладка наряду с высокой износостойкостью должна обладать хорошими сорбционными свойствами.

Таким образом, установлено, что многократная плазмохимическая модификация коллаген- и кератинсодержащих ВММ (ВЧЕ обработка в среде аргона, ВЧЕ обработка в среде азота, обработка наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы) позволяет получить высококачественный меховой велюр, обладающий:

- водонепроницаемостью (энергия поверхности кожаной ткани снижается в 2,5 раза) и низким уровнем загрязняемости, что положительно отразится на его эксплуатационных характеристиках и значительно расширит области его применения;
- бактерицидными свойствами, что обеспечит безопасность материала для здоровья человека даже при длительной носке;
- высокой прочностью (увеличивается до 92%);
- улучшенными трибоэлектрическими свойствами (потенциал поверхности понижается до 90%, а показатель диэлектрической проницаемости до 70%).

Также рассмотренная плазмохимическая модификация коллаген- и кератинсодержащих ВММ при условии финишной ВЧЕ обработки в среде кислорода (ВЧЕ обработка в среде аргона, ВЧЕ обработка в среде азота, обработка наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы, ВЧЕ обработка в среде кислорода) позволяет получить высококачественный меховой

подкладочный материал, обладающий высокими эксплуатационными характеристиками, высокой бактерицидностью и хорошими сорбционными свойствами.

В четвертой главе приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований изменения эстетических, физико-механических и трибоэлектрических свойств меха за счет нанесения на поверхность коллаген- и кератинсодержащих ВММ нанопокровов из металлов и их соединений. Результаты, приведенные в предыдущей главе, показали эффективность ВЧЕ и ВЧИ плазмохимической модификации для создания мехового полуфабриката с комплексом уникальных характеристик (мягкой, легкой и одновременно прочной кожаной тканью с хорошей потяжкой и регулируемыи сорбционными характеристиками). Однако, данный вид обработки не позволяет придать меховому полуфабрикату улучшенные эстетические характеристики, необходимые для повышения конкурентоспособности мехового полуфабриката дорогого ассортимента. Поэтому на следующем этапе с целью улучшения эстетических характеристик меха (предварительно модифицированного в среде аргона и азота) на поверхность кератинсодержащих ВММ наносили нанопокровы из металлов и их соединений методами магнетронного и ионно-плазменного напыления. В качестве распыляемого материала использовали мишени из титана (ВТ1–00), что обусловлено его биологической инертностью, поскольку меховые изделия находятся в постоянном контакте с человеком и должны отвечать целому ряду санитарно-гигиеническими требованиями, предъявляемыми к готовому меховому полуфабрикату. На первом этапе работы обработка экспериментальных образцов проводилась в диапазоне оптимальных режимов (выявленных с помощью пакета программ STATISTICA 6.0). После обработки образцы подвергались оценке с целью выявления режима обеспечивающего меху наилучшие органолептические характеристики. Поскольку органолептическая оценка носит субъективный характер, то критерием для выбора оптимальных режимов также явился показатель прочности волосяного покрова. Сравнительная оценка прочностных показателей волосяного покрова контрольных и опытных образцов показала, что в режимах (для ионно-плазменной конденсации $\tau=2,5$ мин; $I=65$ А; $P=0,6$ Па; $U_{оп}=10$ В; и для магнетронного распыления $\tau=20$ мин; $P_{раб}=0,023$ Па; $U=449$ В; $I=280$ мА; $L=12$ см), выбранных в ходе органолептической оценки оба метода позволяют повысить прочность волосяного покрова. В ходе дальнейших исследований показателей качества волосяного покрова и кожаной ткани обработка осуществлялась в установленных режимах. При обработке в данных режимах оба метода обеспечивают волосяному покрову хорошие органолептические характеристики (мягкость, рассыпчатость, красивый внешний вид). Принципиальное отличие данного метода от описанных в главе 3, заключается в том, что частицы металла не проникают внутрь структуры, а формируют покрытие на его поверхности, причем, поскольку обработка ведется со стороны волосяного покрова, то покрытие образуется

только на волосяном покрове, не затрагивая кожной ткани меха. Поэтому в дальнейшем исследовали поверхность волосяного покрова с целью оценки изменений, произошедших в результате нанесения металлического нанопокртия. Анализ поверхности волосяного покрова исходного и обработанного образцов проводился с помощью электронной микроскопии. Установлено, что поверхность волоса обработанного в режиме $\tau=2,5$ мин; $I=65$ А; $P=0,6$ Па; $U_{\text{оп}}=10$ В отличается более гладкой и ровной поверхностью.

Количественную оценку морфологии поверхности волосяного покрова до и после обработки проводили методом прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии с помощью сканирующего зондового микроскопа MultiMode V фирмы Veeco. Сравнение АСМ изображений показывает, что в результате обработки топография волоса выравнивается, природные неровности волоса сглаживаются, что количественно подтверждается распределением частиц по вертикальным размерам (рис. 4).

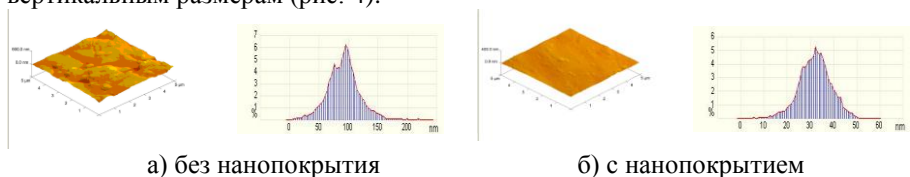


Рис. 4. АСМ изображение топографии и распределение частиц по вертикальным размерам на поверхности образца волоса норки.

Нанопокртие из металла позволяет сделать волос более гладким и обеспечить высокую светостойкость окраски, которая увеличивается на 60%, что объясняется появлением у мехового полуфабриката светоотражающих свойств. Для определения светостойкости образцы подвергали воздействию ультрафиолета. Для количественной оценки светоотражающих характеристик использовали ручной спектрофотометр на отражение – X-Rite Color Digital Swatchbook®. Выявлено, что после металлизации величина показателя отражения металлизированных образцов по сравнению с контрольными возрастает на 78%.

В результате проведенных лабораторных экспериментов установлено, что миграция химических веществ в водную и воздушную среды из образца не превышает допустимых концентраций, т.е. образец считается не токсичным. Проведенный элементный анализ образцов волосяного покрова мехового полуфабриката подтвердил присутствие в опытном образце титана в количестве 5,25%. На рис. 5 приведены данные количественного анализа элементов, выявленных в обработанном образце в зависимости от величины аналитического сигнала (оптическая плотность аналитической линии на фотопластинке; световой поток на фотоэлектрический приемник) элемента от его содержания в пробе.

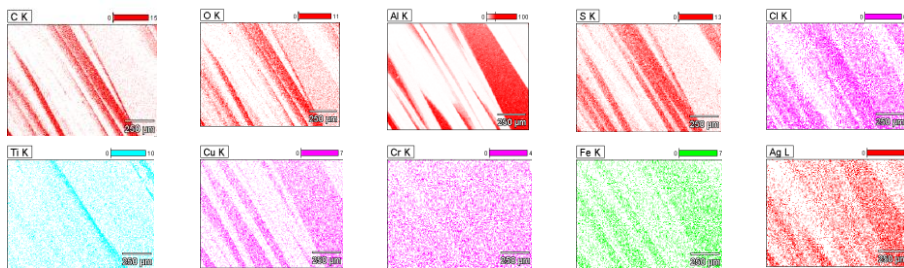


Рис. 5. Данные количественного анализа элементов в анализируемом образце в зависимости от величины аналитического сигнала.

Следующим этапом работы явилось исследование изменений свойств мехового полуфабриката в результате воздействия каждого из рассматриваемых методов обработки. В результате сравнительной оценки свойств контрольных образцов и полученных в результате металлизации двумя методами выявлено, что большая часть качественных показателей металлизированных образцов значительно превышает показатели контрольных, однако в случае применения магнетронного напыления происходит значительное снижение показателя пористости (на 20% для волосяного покрова и на 10% для кожаной ткани), что недопустимо, поэтому на следующем этапе работы метод магнетронного напыления исключили.

Полученные результаты показали улучшение электропроводных свойств, в случае, металлизации материала. Результаты исследований показывают, что потенциал поверхности металлизированной шкурки остается низким как в состоянии покоя, так и при трении. Улучшение трибоэлектрических характеристик также подтверждается результатами измерения диэлектрической проницаемости, установлено, что диэлектрическая проницаемость мехового полуфабриката после металлизации снижается.

Для обеспечения комплексного улучшения качественных характеристик рекомендуется проводить многократную обработку: ВЧЕ обработка в среде аргона, ВЧЕ обработка в среде азота, ионно-плазменное напыление.

Таким образом, проведенные исследования показали, что многократная плазмохимическая модификация коллаген- и кератинсодержащих ВММ позволяет получить безопасный для здоровья человека меховой полуфабрикат с оригинальной окраской «металлик», обладающий повышенной прочностью волосяного покрова (повышается на 25 %), улучшенными трибоэлектрическими свойствами (диэлектрическая проницаемость снижается на 55 %, удельное поверхностное сопротивление волоса уменьшается на 99 %, электрический потенциал, возникающий на поверхности волосяного покрова, понижается на 60 % и остается постоянным во времени независимо от внешних воздействий), светостойкостью окраски (повышается на 12–37 %), а также устойчивостью к биологическим воздействиям.

В пятой главе дается теоретическое обоснование механизма нанесения наночастиц на меховой полуфабрикат в условиях ВЧИ плазмы пониженного давления. При нанесении функциональное назначение плазмы состоит в активации наночастиц, транспортировке их к поверхности образца, выносе с поверхности слабо адсорбированных и укреплении хорошо адсорбированных частиц, которые и образуют в конечном итоге покрытие. Механизм очистки и активации изделий ВЧ плазмой пониженного давления к настоящему времени исследован достаточно широко. Он заключается в следующем. У поверхности изделия образуется двойной электрический слой (дебаевский слой) толщиной $\lambda_D \sim 10^{-5}$ м и слой положительного заряда с динамической границей толщиной $h \sim 10^{-3}$ м. В плазме ВЧИ разряда пониженного давления образец при этом приобретает потенциал от -10 до -30 В. В СПЗ ионы плазмы ускоряются до энергии 10-30 эВ и бомбардируя поверхность материала, очищают и активируют ее. В частности, при обработке меха возможны разрыв межмолекулярных связей с образованием активных центров, ионизацией отдельных функциональных групп, перестройкой надмолекулярной структуры кератина и коллагена. Однако, процесс активации наночастиц, их распределения и фиксации на поверхности меховых материалов исследованы недостаточно. В связи с этим разработана математическая модель взаимодействия наночастиц серебра с потоком плазмы ВЧИ разряда пониженного давления.

Средний радиус наночастиц $R=2,5-4,9$ нм, что намного меньше толщины дебаевского слоя λ_D , поэтому положения теории взаимодействия низкотемпературной плазмы с твердыми телами и, в частности, приобретаемого ими потенциала в данном случае требуют уточнения. Напыляемые наночастицы вводятся в плазму при пропускании плазмообразующего газа через барботер, в котором находится коллоидный раствор наночастиц серебра. Концентрация наночастиц Ag^+ в растворе не превышает 10^5 1/м³. Соответственно, их концентрация в плазмообразующем газе на несколько порядков меньше концентрации атомов и заряженных частиц в плазме. Поэтому достаточно рассмотреть процесс взаимодействия с плазмой одной наночастицы, без учета влияния других наночастиц. Наночастица, поступающая в плазму, заряжена положительно, так как образована в результате агрегации ионов и атомов, содержащихся в растворе. Общий заряд Q частицы составляет

$$Q = e \left[4\pi \left(\frac{R}{r_{Ag^+}} \right)^2 \right] \approx 8 \cdot 10^{-16} - 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ Кл}, \quad (1)$$

где e – элементарный заряд, r_{Ag^+} – радиус иона серебра, квадратные скобки означают математическую операцию взятия целой части.

В одной наночастице содержится примерно

$$N \approx \left[\frac{4\pi}{3} \left(\frac{R}{r_{Ag}} \right)^3 \right] \sim 10^4 - 10^5 \quad (2)$$

частиц серебра, где r_{Ag} – радиус атома серебра. При рекомбинации электрона с ионом Ag^+ выделяется энергия 7,5 эВ, которая почти в 3 раза больше энергии, необходимой для испарения атомов Ag с поверхностью. В связи с этим возникает вопрос о состоянии наночастицы в момент взаимодействия ее с поверхностью меха, для решения которого построена математическая модель взаимодействия ее с плазмой. Модель построена в предположении, что наночастицы движутся со скоростью плазмообразующего газа, так что в системе координат, связанной с наночастицей она неподвижна, а электроны колеблются синфазно с изменением напряженности электрического поля. Моделировался равномерный поток электронов, пролетающий через элементарную ячейку, в которой находится положительно заряженная наночастица серебра. Концентрация электронов и ионов в плазме ВЧИ разряда пониженного давления составляет $10^{15} - 10^{18}$ 1/м³, что соответствует наличию в элементарной ячейке со стороной $10^{-6} - 10^{-5}$ м одной заряженной частицы (электрона или иона). Длина свободного пробега электронов составляет $\sim 10^{-3}$ м. Это означает, что за один период колебания электромагнитного поля сквозь элементарную ячейку пролетает $\sim 10^2 - 10^3$ электронов.

Для каждого электрона рассчитывалась траектория путем решения системы уравнений

$$\frac{d\mathbf{v}_e}{dt} = \frac{m_e \mathbf{E}}{4\pi\epsilon_0}, t > 0, \quad (3)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_e}{dt} = \mathbf{v}_e, t > 0, \quad (4)$$

где m_e – масса электрона, \mathbf{v}_e – его скорость, \mathbf{r}_e – вектор радиус положения электрона относительно наночастицы, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_p + \mathbf{E}_{rf}$ – напряженность полного электрического поля в окрестности наночастицы, \mathbf{E}_{rf} – напряженность высокочастотного электрического поля, \mathbf{E}_p – напряженность потенциального электрического поля, создаваемого зарядом наночастицы:

$$\mathbf{E}_p(\mathbf{r}) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r^3}, \quad r = |\mathbf{r}|. \quad (5)$$

Система (3), (4) решалась с начальными условиями

$$\mathbf{v}_e(0) = \mathbf{v}_{e0}, \quad (6)$$

$$\mathbf{r}_e(0) = \mathbf{r}_{e0}. \quad (7)$$

Траектория налетающего электрона рассчитывалась вплоть до момента столкновения с наночастицей либо до вылета его за пределы ячейки. Если электрон сталкивался с наночастицей, то вычислялась полная энергия

взаимодействия, равная сумме кинетической энергии и энергии рекомбинации. Определялось, какое количество ионов и атомов может испариться с поверхности наночастицы в результате падения на нее электрона, и корректировались заряд (величина Q уменьшалась на единицу) и молярный объем наночастицы (величина N уменьшалась на количество испарившихся атомов и ионов Ag). После этого моделировалось движение следующего электрона.

Критерием останова итераций являлись полное распыление наночастицы (достижение значения $N=0$) или потеря положительного заряда наночастицей (достижение значения $Q=0$). В результате моделирования установлено, что в течение 20-30 периодов колебания электромагнитного поля происходит полное распыление наночастицы на атомы Ag и ионы Ag^+ . Энергия ионизации атомов серебра равна 7,5 эВ, что более, чем в 2 раза меньше энергии ионизации атома аргона (15,76 эВ). Из этого следует, что вероятность ионизации распыленных атомов серебра больше, чем вероятность ионизации атомов плазмообразующего газа, а следовательно, и степень ионизации серебра больше, чем аргона. Время пролета наночастицы серебра от входного отверстия плазмотрона до поверхности меха составляет $\sim 10^{-3}$ с, или $\sim 10^3$ периодов колебания электромагнитного поля. Поэтому, напыление серебра на поверхность меха происходит из атомарно-ионного потока по такому же механизму, что и обработка ионами плазмообразующего газа. Это обеспечивает равномерное распределение и фиксацию серебра на поверхности мехового полуфабриката.

Шестая глава посвящена разработке технологических процессов финишной отделки мехового полуфабриката из любых видов меха, включающих применение плазмохимической обработки наноматериалов и нанопокровов. Проведенные экспериментальные исследования показали, что для обеспечения комплекса уникальных свойств мехового полуфабриката различного ассортимента необходима многоступенчатая плазмохимическая модификация. Для этой цели разработан реактор в виде разрядной камеры с несколькими разрядными устройствами для генерации различных видов разряда (ВЧЕ разряд, ВЧИ разряд, дуговой разряд). Возможности данной установки позволяют осуществлять модификацию в один прием без дополнительных загрузок и выгрузок. Приведены схемы и описание установки. Описаны технологии отделки мехового полуфабриката, позволяющие создать конкурентоспособные меховые материалы с уникальными характеристиками. Меховой материал, полученный по предложенной схеме (рис.6), обладает улучшенными физико-механическими характеристиками по сравнению с произведенным по традиционной технологии. Прочность кожаной ткани повышается на 61%, прочность волосяного покрова - на 17%. Кроме того, у обработанного полуфабриката наблюдается одновременное увеличение показателей прочности на разрыв и относительного удлинения, а также наблюдается улучшение эластичности.

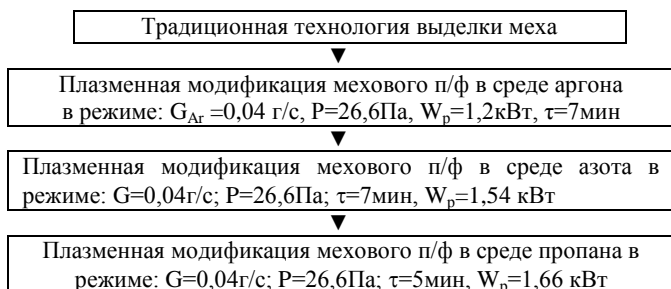


Рис. 6. Схема производства меха дешевого ассортимента с применением многократной последовательной плазмохимической обработки.

В результате производственной проверки технологического процесса отделки меховой овчины с применением ВЧИ плазмы и наноматериалов, представленного на рисунке 7, установлено, что происходит улучшение эксплуатационных характеристик мехового полуфабриката: увеличивается прочность на 92%, потенциал поверхности понижается до 50%, а показатель диэлектрической проницаемости до 70%. Кроме того у материала появляются бактерицидные свойства. Данная обработка за счет создания гидрофобного бактерицидного покрытия позволяет снизить степень загрязняемости готовых изделий, особую актуальность это приобретает для мехового велюра.

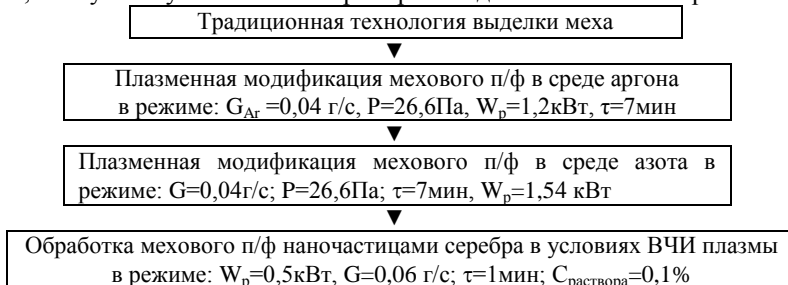


Рис. 7. Схема создания меховых материалов ассортимента средней стоимости с улучшенными физическими и механическими свойствами, а также высокой бактерицидностью с применением плазмохимической модификации и наноматериалов.

Обширный диапазон назначения мехового полуфабриката из овчины определяет огромное количество технологий отделки. В отличие от мехового велюра для меховой подкладки из овчины необходимы повышенные гидрофильные свойства. В этой связи материал, обработанный в среде аргона, азота и наночастицами в условиях ВЧИ плазмы, дополнительно подвергают ВЧЕ обработке в среде кислорода (рис.8).

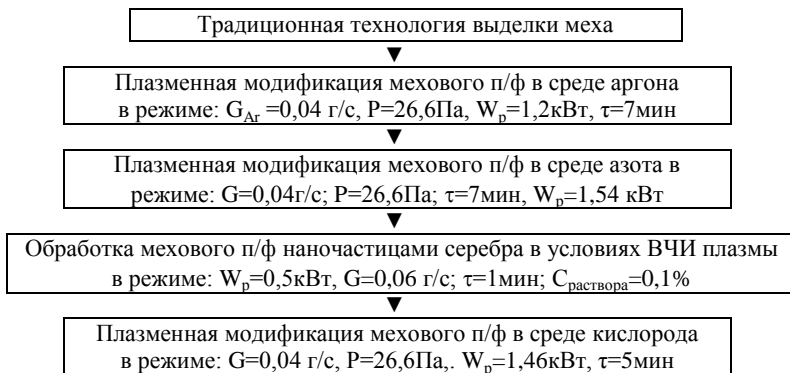


Рис. 8. Схема создания меховых подкладочных материалов с улучшенными физическими и механическими свойствами, а также высокой бактерицидностью с применением плазмохимической модификации и наноматериалов.

В результате производственной проверки предложенного технологического процесса отделки меховой овчины установлено, что материал наряду с улучшенными эксплуатационными характеристиками (увеличивается прочность на 92%, потенциал поверхности понижается до 50%, а показатель диэлектрической проницаемости до 70%) и бактерицидными свойствами приобретает гидрофильность (время впитывания капли воды снижается на 90%).

Для отделки мехового полуфабриката дорогого ассортимента, для которого наибольшую актуальность приобретает внешний вид, разработана технология позволяющая создать уникальную цветовую гамму наряду с улучшенными эстетическими, физико-механическими и трибоэлектрическими характеристиками (рис.9).



Рис. 9. Схема производства меха дорогого ассортимента с применением многократной последовательной плазмохимической обработки и нанопокровий из металлов и их соединений.

В результате производственной проверки предложенного технологического процесса отделки шкурки норки установлено, что применение многократной плазмохимической обработки и ионно-плазменного напыления позволяет придать шкуркам оригинальную окраску «металлик», повысить устойчивость к биологическим воздействиям на 90%, повысить

устойчивость окраски волосяного покрова шкурок к сухому трению на 33 %, повысить светостойкость окраски на 60%, повысить прочность и относительное удлинение на 78,2% и 5% соответственно, снизить диэлектрическую проницаемость на 52%, уменьшить удельное поверхностное сопротивление волосяного покрова на 99%, понизить потенциал поверхности на 35% и обеспечить его постоянство во времени независимо от внешних воздействий.

На меховой полуфабрикат, обработанный по данной технологии, получено экспертное заключение ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в РТ» (№45752 от 11 мая 2011г.). В результате испытаний выявлено, что меховой полуфабрикат соответствует ГОСТ 10322-71 «Шкурки норки выделанные», СанПиН 2.4.71.1.1286-03 «Гигиенические требования к одежде для детей, подростков и взрослых», ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест», ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработаны научно-технологические основы финишной отделки меха с применением плазмохимической обработки, наноматериалов и нанопокровтий, позволяющие получить меховые материалы с новыми уникальными свойствами.

2. Результаты теоретических исследований, полученные с помощью разработанных физической и математической моделей показали, что напыление серебра происходит из атомарно-ионного потока по такому же механизму, что обработка ионами плазмообразующего газа, что обеспечивает равномерное распределение и фиксацию их на поверхности мехового полуфабриката.

3. Доказано, что путем ВЧЕ плазмохимической модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ с применением активных газов наряду с конформационными изменениями структуры осуществляется деликатная химическая модификация натуральных ВММ, позволяющая сформировать у них комплекс уникальных свойств (мягкую, легкую и одновременно прочную кожаную ткань с хорошей потяжкой и регулируемые сорбционными характеристиками). Показано, что метод ионно-плазменного напыления позволяет формировать на поверхности волосяного покрова меха нанопокровтия из металлов и их соединений. Последовательная ВЧЕ плазмохимическая модификация и ионно-плазменное напыление обеспечивают шкуркам наряду с мягкой, легкой и прочной кожаной тканью, оригинальную окраску «металлик», устойчивость к биологическим воздействиям (на 90 %), светостойкость окраски, прочность волосяного покрова (на 78,2 %) и улучшение трибозлектрических свойств.

4. Обработка мехового полуфабриката наночастицами серебра (из коллоидного раствора с концентрацией 0,1%) в условиях ВЧИ пониженного давления способствует активации функциональных групп белка и наночастиц серебра, в результате чего происходит насыщение поверхностного слоя материала наночастицами серебра и их связывание путем образования комплексных соединений с белком. В результате модификации наблюдается снижение энергии поверхности, что обеспечивает ей водонепроницаемость (время впитывания капли поверхностью увеличивается в 4 раза), происходит максимальное увеличение показателя прочности (до 92%), и наблюдается улучшение трибоэлектрических свойств меха (потенциал поверхности понижается до 50%, а показатель диэлектрической проницаемости до 70%), кроме того, обработанный материал демонстрирует высокие бактерицидные свойства. Сочетание ВЧЕ и ВЧИ плазмохимической модификации обеспечивает материалу мягкую, легкую и прочную кожаную ткань с высокими бактерицидными свойствами.

5. Установлено, что комплексное воздействие ВЧЕ, ВЧИ плазмы с применением наноматериалов, а также ионно-плазменного напыления позволяет создать материал с уникальными свойствами: необычной оригинальной окраской, с блестящим, шелковистым и рассыпчатым волосняным покровом, с тонкой, мягкой, легкой и одновременно прочной кожаной тканью с хорошей потяжкой, бактерицидными свойствами, с низкой электризуемостью, с гидрофобной или гидрофильной поверхностью, устойчивый к биологическим воздействиям.

6. На основании проведенных исследований разработаны новые технологии финишной отделки меха, позволяющие создать конкурентоспособные меховые материалы с уникальными характеристиками (необычной оригинальной окраски, блестящего, шелковистого и рассыпчатого волосного покрова, тонкой, мягкой, легкой и одновременно прочной кожаной ткани с хорошей потяжкой, бактерицидных свойств, низкой электризуемости, гидрофобности и устойчивости к биологическим воздействиям).

Работы по теме диссертации

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ

1. Панкова, Е.А. Влияние ВЧ плазмы пониженного давления на прочность мехового полуфабриката из шкур ондатры / **Е.А.Панкова** [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 2008. - №3. - С.36-37.
2. Абдуллин, И.Ш. Исследование влияния обработки наноматериалами в условиях ВЧИ плазмы на качество мехового полуфабриката из шкур овчины / И.Ш. Абдуллин, **Е.А.Панкова** [и др.] // «Нанотехника». - 2008. - № 3 (15). - С. 64-66.

3. Панкова, Е.А. Влияние активной ВЧЕ плазмы пониженного давления на потребительские свойства мехового полуфабриката из шкур овчины **Е.А.Панкова** [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность.– 2008. - №6. - С.46-48.
4. Э.Ф.Вознесенский Применение метода графического моделирования при исследовании микроструктуры шерстяного волокна Э.Ф.Вознесенский, **Е.А.Панкова** [и др.] //«Овцы, козы, шерстяное дело».- 2009.-№1. - С.55-57.
5. Абдуллина, В.Х. Влияние плазмоактивации полипропиленового волокна на фиксацию наночастиц серебра на ее поверхности, Абдуллина В.Х. **Е.А.Панкова** [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2009.- №3. – С. 53-56.
6. Абдуллин, И.Ш. Разработка графической модели микроструктуры натурального кератинсодержащего высокомолекулярного материала / Абдуллин И.Ш., Э.Ф.Вознесенский, И.В.Красина, Л.Р.Джанбекова, **Е.А.Панкова** // Вестник Казанского технологического университета. – 2009.- №3. – С. 62-64.
7. Панкова, Е.А. Создание нанопокрывтий металлов и их соединений на поверхности кератинсодержащих высокомолекулярных материалов **Е.А.Панкова** [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2009.- №4. – С. 206-209.
8. Абдуллин, И.Ш. Исследование возможности повышения качества мехового полуфабриката за счет обработки наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы И.Ш. Абдуллин, **Е.А.Панкова** [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2009.- №4. – С. 117-120.
9. Абдуллин, И.Ш. О возможности регулирования сорбционных свойств меха путем модификации ВЧ плазмой И.Ш. Абдуллин, **Е.А.Панкова**, М.А. Адакова, Л.Ю.Махоткина, О.В. Фукина // Кожевенно-обувная промышленность.- 2009.- №6.- С.35-36.
10. Панкова, Е.А. Исследование влияния нанопокрывтий из металлов и их соединений на свойства волосяного покрова меха **Е.А. Панкова** [и др.] // «Нанотехника». – 2009. - № 4 (20). - С. 77-79.
11. Панкова, Е.А. Влияние металлических нанопокрывтий на качественные характеристики волосяного покрова мехового полуфабриката **Е.А. Панкова** [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность.– 2010. - №1. - С.34-36.
12. Панкова, Е.А. Нанотехнологии – путь повышения конкурентоспособности отечественных меховых товаров **Е.А. Панкова** [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность.– 2010. - №3. - С.26-27.
13. Панкова, Е.А. Влияние азотосодержащей плазмы на качественные характеристики мехового полуфабриката из шкурок кролика **Е.А. Панкова** [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность.– 2010. - №6. - С.40-42.
14. Панкова, Е.А. Применение кислородсодержащей плазмы с целью повышения качественных характеристик натуральных волокнистых материалов **Е.А. Панкова** [и др.] // Вестник Казанского Технологического Университета. – 2011.- №5.- С. 12-15.
15. Панкова, Е.А. Повышение конкурентоспособности отечественной меховой продукции за счет нанесения защитно-декоративных покрывтий **Е.А. Панкова**

[и др.] // Вестник Казанского Технологического Университета. - 2011.-№6, С. 60-63.

16. Панкова, Е.А. Влияние кислородсодержащей плазмы на качественные характеристики мехового полуфабриката из шкур овчины **Е.А. Панкова** [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность.– 2011. - №2. - С.37-39.

17. Панкова, Е.А. Изучение механизма формирования металлических нанопокровов на поверхности волосяного покрова меха и их влияние на качественные характеристики мехового полуфабриката **Е.А. Панкова** [и др.] // Известия ВУЗов Технология легкой промышленности.– 2011. - №2. - С.77-80.

Материалы конференций, статьи

18. Абдуллин, И.Ш. Влияние ВЧЕ плазмы пониженного давления на гидрофильные свойства мехового полуфабриката / И.Ш. Абдуллин, **Е.А. Панкова** [и др.] // Новые технологии и материалы легкой промышленности: сб.статей III междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. - Казань: Изд-во КГТУ, 2007.– С.72-74.

19. Абдуллин, И.Ш. Современные методы отделки меха / И.Ш. Абдуллин, **Е.А. Панкова** [и др.] // Проблемы дизайн - проектирования и оформления изделий легкой промышленности: материалы междунар. науч.-практ. конф. - Казань: Изд-во КГТУ, 2008.- С. 120.

20. Абдуллин, И.Ш. Исследование возможности использования металлоорганических соединений для повышения качества меха / И.Ш. Абдуллин, **Е.А. Панкова** [и др.] // Новые технологии и материалы легкой промышленности: сб.статей IV междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. - Казань: Изд-во КГТУ, 2008.– С. 296-298.

21. Абдуллин, И.Ш. Модификация меха в условиях плазменной обработки / И.Ш. Абдуллин, **Е.А. Панкова** [и др.] // Новые технологии и материалы легкой промышленности: сб.статей IV междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. - Казань: Изд-во КГТУ, 2008.– С. 204-206.

22. Абдуллин, И.Ш. Альтернативные методы крашения волосяного покрова / И.Ш. Абдуллин, **Е.А. Панкова** [и др.] // Новые технологии и материалы легкой промышленности: сб.статей IV междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. - Казань: Изд-во КГТУ, 2008.– С. 206-209.

23. Панкова, Е.А. Исследование влияния ВЧ плазмы пониженного давления на химическую структуру белка / **Е.А. Панкова** [и др.] // Жить в XXI веке: материалы VIII респуб-й школы студентов и аспирантов.- Казань: Изд-во КГТУ, 2008.- С.8-9.

24. Панкова, Е.А. Снижение электризуемости меха за счет металлизации методом магнетронного напыления / **Е.А.Панкова** // Дни науки 2008: сб. статей Всероссийской науч.-технич. конф. студентов и молодых ученых. - Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петер. гос. ун-т технологии и дизайна, 2008. – С. 231-233.

25. Панкова, Е.А. Новые возможности улучшения эксплуатационных характеристик меховых материалов / **Е.А. Панкова** [и др.] // Кожа и мех в XXI

веке: технология, качество, экология, образование: сб. материалов IV Междунар. науч.-практ. конф. - Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2008.– С. 46-48.

26. Абдуллин, И.Ш. Модификация меховых материалов в условиях плазменной обработки / И.Ш. Абдуллин, **Е.А. Панкова**, В.А.Усенко // XII Школа по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ: сб. трудов V Междунар. симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. В2т. Т2. - Иваново: Изд-во Иван. гос. хим-технол. ун-т, 2008.– С. 488-489.

27. Абдуллин, И.Ш. Создание меховых материалов с улучшенными прочностными характеристиками / И.Ш.Абдуллин, **Е.А.Панкова**, В.А.Усенко // Современные техника и технологии: сб. трудов XIV Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. В 2т. Т2. - Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2008. - С. 132-133.

28. Панкова, Е.А. Исследование влияния плазменной обработки на физико-механические характеристики мехового полуфабриката / **Е.А. Панкова** [и др.] // Новые технологии и материалы легкой промышленности: сб.статей V междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. - Казань: Изд-во КГТУ, 2009.– С.62-65.

29. Панкова, Е.А. Современные тенденции в отделке меха / **Е.А. Панкова** [и др.] // Новые технологии и материалы легкой промышленности: сб.статей V междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. - Казань: Изд-во КГТУ, 2009.– С. 216-219.

30. Панкова, Е.А. Модификация биополимеров низкотемпературной плазмой / **Е.А. Панкова** // Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем: сб. материалов III Всероссийской науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. - Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2009. - С. 68-69.

31. Панкова, Е.А. Влияние вакуума на характеристики кожи и меха / **Е.А. Панкова** [и др.] // Жить в XXI веке: материалы IX респуб-й школы студентов и аспирантов.- Казань: Изд-во КГТУ, 2009.- С.261-262.

32. Панкова, Е.А. Исследование трибоэлектрических свойств кератинсодержащих высокомолекулярных материалов с нанопокрывтием из металлов / **Е.А.Панкова** // Мавлютовские чтения: сб. материалов Всероссийской молодеж. науч. конф. – Уфа: Изд-во Уфим. гос. авиац. технич. ун-т, 2009. - С.120 - 121.

33. Абдуллин, И.Ш. Ресурсо- и энергосберегающие плазменные технологии производства материалов легкой промышленности / И.Ш. Абдуллин, **Е.А. Панкова** [и др.] // Ресурсоэффективность в республике Татарстан.–2009.-№2.- С. 34.

34. Панкова, Е.А. Модификация волосяного покрова меха нанесением ионно-плазменных покрытий / **Е.А.Панкова**, В.А.Усенко // Образование и наука-производству: сб. трудов Междунар. науч.-технич. и образовательной конф. – Наб. Челны: Изд-во Камская гос. инженер.-эконом. академия, 2010. – С.238-240.

35. Абдуллин, И.Ш. Нанесение наноматериалов на меховые полуфабрикаты / И.Ш.Абдуллин, **Е.А.Панкова** // Образование и наука-производству: сб. трудов

Междунар. науч.-технич. и образовательной конф. – Наб. Челны: Изд-во Камская гос. инженер.-эконом. академия, 2010. – С.221-222.

36. Панкова, Е.А. Исследование возможности повышения эстетических и эксплуатационных характеристик меха / **Панкова.Е.А.**, Абдуллин И.Ш. // Современные экологические безопасные технологии производства кожи и меха: сб. трудов III Междунар. науч.-практ. конф.- Киев: Изд-во КНУТД, 2010. – С.60-61.

37. Панкова, Е.А. Применение вакуумного напыления в меховой промышленности / **Е.А. Панкова** [и др.] // Новые технологии и материалы легкой промышленности: сб.статей VI междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. - Казань: Изд-во КГТУ, 2010.– С. 114-117.

38. Панкова, Е.А. Нанесение защитно-декоративных ионно-плазменных покрытий на основе нитрида титана на мех / **Е.А. Панкова** [и др.] // Новые технологии и материалы легкой промышленности: сб.статей VI междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. - Казань: Изд-во КГТУ, 2010.– С. 334-338.

39. Панкова, Е.А. Применение наночастиц серебра и плазменной обработки для создания экологически полноценных технологий выделки меха/ **Е.А. Панкова** [и др.] //В мире научных открытий.- 2010.- №2 (08).- С. 127-128.

40. Панкова, Е.А. Нанесение нанопокровов металлов на волосяной покров пушно-мехового полуфабриката методом ионно-плазменной конденсации / **Панкова Е.А.**, Усенко В.А. // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий: сб. статей науч.-технич. конф. – Казань: Изд-во КГТУ, 2010. - С. 71-76.

41. Панкова, Е.А. Инновационные технологии в отделке меха/ **Е.А. Панкова** // Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование: сб. материалов VI Междунар. науч.-практ. конф. - Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2010.– С.147-151.

42. Панкова, Е.А. Влияние металлических нанопокровов на качественные характеристики мехового полуфабриката/ **Е.А. Панкова**, В.А.Усенко, И.Ш.Абдуллин // Наноматериалы, нанотехнологии, nanoиндустрия: сб. статей I Всерос. науч.-практ. конф. с элементами научной школы.- Казань: Изд-во КГТУ, 2011.- С.19-22.

43. Панкова, Е.А. Применение кислородсодержащей плазмы в технологиях производства конкурентоспособных меховых материалов/ **Панкова Е.А.**, И.Ш.Абдуллин // Физика высокочастотных разрядов: материалы международной конференции.- Казань: Изд-во КГТУ, 2011.- С.365.

44. Панкова Е.А. Механизмы нанесения наночастиц серебра и их фиксации в структуре мехового полуфабриката/ **Панкова Е.А.** // Новые технологии и материалы легкой промышленности: сб.статей VII междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. - Казань: Изд-во КГТУ, 2011.- С.270.

45. Панкова Е.А. Исследование микроструктуры мехового полуфабриката обработанного наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы методом РЭМ/

Панкова Е.А., Вознесенский Э.Ф. // Новые технологии и материалы легкой промышленности: сб. статей VII междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. - Казань: Изд-во КГТУ, 2011.- С.271-273.

46. Панкова, Е.А. Исследование влияния модификации мехового полуфабриката наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы на его бактерицидные и сорбционные свойства / **Е.А. Панкова** // Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование: сб. материалов VII Междунар. науч.-практ. конф. - Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2011.– С. 194-200.

Апробация работ (тезисы конференций)

47. Абдуллин, И.Ш. Металлизация меховых материалов методом магнетронного распыления / И.Ш.Абдуллин, **Е.А.Панкова** [и др.] // Научная сессия КГТУ.– Казань, 2008. - С. 304.

48. Абдуллин, И.Ш. Повышение качества меховых материалов за счет плазменной модификации / И.Ш.Абдуллин, **Е.А.Панкова** [и др.] // Научная сессия КГТУ.– Казань, 2008. - С. 304.

49. Абдуллин, И.Ш. Создание меховых материалов экранирующих от электромагнитного излучения / И.Ш.Абдуллин, **Е.А.Панкова** [и др.] // Научная сессия КГТУ.– Казань, 2009. - С. 273.

50. Абдуллин, И.Ш. Исследование влияния наночастиц серебра на качество мехового полуфабриката в процессах выделки / И.Ш.Абдуллин, **Е.А.Панкова** [и др.] // Научная сессия КГТУ.– Казань, 2009. - С. 273.

51. Панкова, Е.А. Регулирование потребительских и технологических свойств меховых материалов путем обработки ВЧ плазмой в условиях различных плазмообразующих газов / **Е.А.Панкова**, И.Ш. Абдуллин, А.Р.Ахмадиева // XXXVI Звенигородской конф. по физике плазмы и УТС: сб. тезисов докладов. – М.: Изд-во ЗАО НТЦ «ПЛАЗМАИОФАН», 2009.- С. 224.

52. Панкова, Е.А. Влияние плазменной модификации биополимеров на макроскопические свойства материала / **Е.А. Панкова**, И.Ш.Абдуллин // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - V Кирпичниковские чтения: сб. тезисов докладов XIII Междунар. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов. – Казань: Изд-во КГТУ, 2009. - С.13.

53. Панкова, Е.А. Влияние низкотемпературной ВЧ плазмы на формовочные свойства полуфабриката из меховой овчины / **Е.А. Панкова**, Махоткина Л.Ю., Адакова М.А. // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - V Кирпичниковские чтения: сб. тезисов докладов XIII Междунар. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов. – Казань: Изд-во КГТУ, 2009. - С. 25.

54. Панкова, Е.А. Нанесение металлических нанопокровов методом магнетронного напыления / **Е.А. Панкова**, Усенко В.А. // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - V Кирпичниковские чтения: сб. тезисов докладов XIII Междунар. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов. – Казань: Изд-во КГТУ, 2009. - С. 46.

55. Усенко, В.А. Метод финишной отделки волосяного покрова меха / В.А.Усенко, **Е.А.Панкова**, М.М.Миронов // Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей: сб. тезисов докладов Междунар. науч.-практ. конф., посвященной 175-летию подготовки специалистов в области колорирования текстиля.- Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербург гос. ун-т технологии и дизайна, 2009. - С. 89-90.
56. Панкова, Е.А. Влияние низкотемпературной ВЧ плазмы на формовочные свойства полуфабриката из меховой овчины / **Е.А.Панкова**, Адакова М.А., Махоткина Л.Ю // Научная сессия КГТУ. – Казань, 2010. – С. 274.
57. Панкова, Е.А. Создание меховых материалов устойчивых к биологическим воздействиям / **Панкова Е.А.**, Абдуллин.И.Ш., Усенко В.А.// Научная сессия КГТУ. – Казань, 2010. – С. 280.
58. Панкова, Е.А. Применение наночастиц серебра в процессах выделки меха / **Панкова Е.А.**// Научная сессия КГТУ. – Казань, 2010. – С. 280.
59. Панкова, Е.А. Улучшение потребительских свойств меха методом КИБ / **Е.А.Панкова**, В.А.Усенко // XXXVI Звенигородской конф. по физике плазмы и УТС: сб. тезисов докладов. – М.: Изд-во ЗАО НТЦ «ПЛАЗМАИОФАН», 2010.- С. 285.
60. Панкова, Е.А. Регулирование сорбционных свойств меха / **Е.А.Панкова**, И.Ш.Абдуллин, М.А.Адакова // XXXVII Звенигородской конф. по физике плазмы и УТС: сб. тезисов докладов. – М.: Изд-во ЗАО НТЦ «ПЛАЗМАИОФАН», 2010.- С. 286.
61. Панкова, Е.А. Исследование возможности повышения эстетических и эксплуатационных характеристик меха методом ионно-плазменного напыления / **Е.А.Панкова**, В.А.Усенко // Инновационность научных исследований в текстильной и легкой промышленности: сб. тезисов докладов междунар. науч.-технич. конф. – М.: Изд-во РосЗИТЛП, 2010. – С. 39-41.
62. Панкова, Е.А. Применение металлических нанопокровов для улучшения качественных характеристик меха/ **Е.А. Панкова**, В.А.Усенко // Неорганические соединения и функциональные материалы: сб. материалов всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи. – Казань: Изд-во КГТУ, 2010. - С. 52.
63. Панкова Е.А. Электрофизическая модификация натуральных кератинсодержащих высокомолекулярных материалов с целью улучшения их качества / Абдуллин И.Ш., **Панкова Е.А.** Усенко В.А. // XXXVIII Звенигородской конф. по физике плазмы и УТС: сб. тезисов докладов. – М.: Изд-во ЗАО НТЦ «ПЛАЗМАИОФАН», 2011/-С.273.

Соискатель



Панкова Е.А.

Заказ №

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КНИТУ

420015 г. Казань, ул.К.Маркса,68