

Введение Одним из показателей качества обуви является формоустойчивость верха. Обеспечение формоустойчивости обуви является актуальной задачей отечественного обувного производства, решение которой способно повысить конкурентоспособность продукции. Специфической особенностью материала верха обуви является его многослойность: натуральная кожа, межподкладка, подкладка. Материалом для изготовления межподкладки является бязь или трикотажный материал, с термоклеевым покрытием. Подкладка изготавливается из трикотажного полотна «Траспира» или свиной подкладочной кожи. Поэтому формоустойчивость обуви является комплексным показателем, зависящим от физико-механических свойств каждого из слоев материала. Результаты экспериментальных исследований [1-4] показали, что эффективным методом повышения формоустойчивости заготовки верха обуви является обработка ее в плазме высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления. Обнаружено, что при ВЧ плазменной обработке изменяются свойства всех слоев многослойного материала, в том числе внутренних. Каждый из материалов в многослойном материале заготовки верха обуви обладает развитой пористой структурой. Плазма не может проникнуть в межслойное пространство, внутрь пор и капилляров, из-за малости их размеров, которые существенно меньше как длины свободного пробега электронов, так и дебаевского радиуса экранирования. Поэтому эффект объемной обработки не может быть объяснен, исходя из существующих представлений о взаимодействии плазмы с материалами. Воздействие других факторов (вакуум, ВЧ электромагнитное поле) незначительно и также не может объяснить данный эффект. Целью данной работы является теоретическое исследование одного из возможных механизмов объемной модификации КПМ в ВЧ плазме пониженного давления. Постановка задачи Известно, что при обработке пониженного давления изделий из диэлектрических материалов в низкотемпературной плазме любого типа у их поверхности образуется двойной (дебаевский) электрический слой, и образец приобретает отрицательный плавающий потенциал . (1) Здесь - постоянная Больцмана, e - элементарный заряд, M , m_e - масса атома и электрона, $\gamma \approx 2,3$ - постоянная [5]. Причиной возникновения плавающего потенциала является большая подвижность электронов, по сравнению с ионами [6]. В ВЧ плазме пониженного давления, помимо дебаевского слоя, у поверхности образца образуется слой положительного заряда (СПЗ) толщиной 0,1-1,5 мм, в зависимости от режимов плазменной обработки [7]. При этом образец приобретает относительно плазмы отрицательный постоянный потенциал от 30-100 В. Причиной возникновения СПЗ являются колебания электронного газа в ВЧ поле относительно малоподвижных ионов (рис. 1) [5, 7]. По этой же причине толщины слоев положительного заряда с разных сторон образца многослойного материала, осциллируют в противофазе друг с другом. Вследствие этого потенциалы противоположных поверхностей образца относительно плазмы

также осциллируют в противофазе, возникает разность потенциалов, и внутри образца создается переменное электрическое поле, колеблющееся с частотой поля, создаваемого плазмотроном. Амплитуда напряженности электрического поля в многослойном образце оценивается величиной порядка 10^4 - 10^5 В/м. Рис. 1 - Схема взаимодействия многослойного материала заготовки верха обуви с ВЧ плазмой пониженного давления. В центре рисунка показана схема строения материала. Энергия ионизации молекул натуральных и синтетических полимеров, являющихся основой кожи, подкладочных и межподкладочных материалов, равна 0,2 эВ. Поэтому одним из механизмов объемной обработки многослойного материала может быть возникновение пробоя между слоями вследствие их поляризации в ВЧ поле высокой напряженности. Для проверки этой гипотезы разработана математическая модель взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления с многослойным материалом. Размеры межслойных пространств в многослойном материале заготовки верха обуви на 1-2 порядка, а поперечные размеры пор и капилляров на 3-4 порядка меньше толщин слоев кожи, подкладки и межподкладки. Время пролета частиц, эмитированных с внутренних поверхностей многослойного материала, составляет не более 10-14 – 10-12 с, что на 5-7 порядков меньше частоты электромагнитного поля. При эмиссии заряженных частиц с внутренних поверхностей слоев, пор и капилляров общий заряд многослойного материала не изменяется. Поэтому при постановке задачи математического моделирования взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления с многослойным материалом заготовки верха обуви будем считать, что внутри материала свободные заряды отсутствуют. Математическая модель строится в предположении, что размеры и кривизна поверхности образца, помещенного в плазму, много больше толщины СПЗ, а параметры СПЗ однородны вдоль поверхности тела. Тогда задачу расчета параметров взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления с многослойным материалом можно рассматривать в одномерном по пространственным координатам приближении. Система, описывающая взаимодействие ВЧ плазмы с многослойным материалом заготовки верха обуви включает в себя следующие уравнения. 1) Уравнение Пуассона для потенциала электрического поля в СПЗ и внутри многослойного образца, в СПЗ (2), , внутри образца. (3) Здесь x – пространственная координата, t – время, e – элементарный заряд, ϵ_0 – электрическая постоянная, n_e – концентрации электронов и ионов, ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость, которая в данной задаче является кусочно-постоянной: в плазме и СПЗ, . Граничные условия задают равенство нулю потенциала в квазинейтральной плазме, равенство смещений электрического поля на границах слоев, и зависимость смещения электрического поля на поверхности материала поверхностного заряда. 2) нестационарные уравнения неразрывности для электронного и ионного газа в СПЗ. , в СПЗ, (4), в СПЗ, (5) Здесь ω – частота ионизации, D_e – коэффициенты электронной и ионной диффузии, D_i –

подвижности электронов и ионов. В качестве начального приближения для этих уравнений используется линейная аппроксимация распределений концентрации электронов и ионов в СПЗ, в качестве граничных условий в плазме – заданные значения концентраций, на поверхности образца известные условия на потоки частиц [5]. 3) уравнения накопления заряда на внешней поверхности образца , (6) Здесь - плотность стороннего заряда на внешней поверхности материала, - плотности ионного и электронного токов на поверхность материала. Кожа, межподкладка и подкладка в многослойном материале заготовки верха обуви прилегают друг к другу неплотно, между ними есть газовая прослойка толщиной ~ 1 мкм. Относительная диэлектрическая проницаемость газа . Вследствие поляризации материала слоев, на их поверхностях возникают связанные электрические заряды. Для оценки сил, действующих на поверхностные заряды, вычислялась напряженность электрического поля E_{in} в межслойном пространстве, в порах и капиллярах слоев как суперпозиция полей E_{μ} , созданных отдельными зарядами на внутренней поверхности пор, или заряженными участками внутренних поверхностей слоев: . Коэффициенты диффузии и частота ионизации являются функциями E/p , где p – давление газа, и, кроме того, в левую часть входит произведение двух искомых функций E_{ne} . Поэтому система уравнений (2)-(6) является нелинейной. При численном решении система линеаризовалась методом сноса нелинейности на предыдущий слой. Линеаризованная задача решалась методом конечных разностей на неравномерной сетке. Шаг сетки варьировался от 10^{-6} м в области больших градиентов напряженности поля и концентраций заряженных частиц (у поверхности образца) до 10^{-4} м в области предслоя и квазинейтральной плазмы. Шаг интегрирования по времени выбирался из условия Куранта, обеспечивающего устойчивость численного решения. Результаты моделирования В результате решения найдены пространственно-временные распределения напряженности электрического поля, концентраций электронов и ионов в СПЗ, и определены плотность ионного тока j_i на поверхность образцов , , (7) и энергия W_i ионов, поступающих на поверхность многослойного материала . (8) Здесь u_i – скорость ионов, m_i – их масса. На основании численных расчетов проведены оценки напряженности электрического поля в межслойном пространстве, а также внутри пор и капилляров. Оценки показали, что вследствие поляризации материалов, входящих в состав заготовки верха обуви, распределение напряженности локального электрического поля в между слоями, внутри пор и капилляров сильно неоднородно, и у поверхности достигает значений $\sim 10^8$ В/м (рис. 2). Видно, что в средней части напряженность электрического поля практически равна нулю, а у границ объема резко возрастает, достигая значений $\sim 10^9$ В/м. Это является следствием компенсации разнонаправленных векторов напряженностей полей, создаваемых отдельными зарядами. Аналогичная картина наблюдается в межслойном

промежутке. Пороговое значение напряженности электрического поля, при которых в полостях и пустотах диэлектриков возникают частичные разряды, составляет ~ 108 В/м [8], поэтому напряженности электрического поля, возникающего во внутренних пространствах многослойного материала заготовки верха обуви достаточно для возникновения частичного разряда и поддержания эмиссии электронов и ионов с внутренних поверхностей слоев, пор и капилляров. Рис. 2 - Характерное распределение напряженности электрического поля в нанопоре

Таким образом, наружные поверхности многослойного материала заготовки верха обуви модифицируются в результате бомбардировки и рекомбинации ионов плазмы, обладающих энергией 30-100 эВ, приобретенной ими в СПЗ. Основным фактором модификации внутренних поверхностей слоев, а также пор и капилляров в материалах слоев, является рекомбинация заряженных частиц, возникающих в результате их эмиссии под действием переменного электрического поля внутри образца многослойного материала. Передача энергии ионной бомбардировки и рекомбинации ионов атомам наружных и внутренних поверхностных слоев многослойного материала приводит к десорбции загрязняющих веществ, разрыву и образованию новых поперечных водородных связей и связей, образованных силами Ван-дер-Ваальса, конформации молекул коллагена и целлюлозы. Вследствие разрыва существующих и образования новых поперечных связей каждое отдельное волокно уплотняется, а пучки волокон разделяются. Таким образом, структурные элементы становятся более собранными и эластичными, что в свою очередь увеличивает прочность волокнистой структуры материалов слоев в целом. Одновременно уменьшается трение между пучками волокон, что повышает их способность к ориентации при растяжении, а это приводит к уменьшению их изгиба и напряжения в них. Совокупное воздействие перечисленных факторов способно привести к улучшению физико-механических свойств, в том числе пластичности, упругости, прочности, которые определяют формоустойчивость готового изделия. Таким образом, численные расчеты подтвердили возможность возникновения процессов эмиссии заряженных частиц во внутренних объемах многослойного материала, и последующей их рекомбинации, что может быть причиной объемной модификации свойств материала заготовки верха обуви, в том числе формоустойчивости.