

Введение На сегодняшний день наличие богатого выбора обуви из искусственных материалов не снижает, а даже повышает спрос на обувь из натуральной кожи вследствие значительного превосходства последних над первыми в плане не только эстетических, но и потребительских и эксплуатационных свойств [1]. Тем не менее, в настоящее время идет активное вытеснение отечественных изделий из кожи импортными аналогами в связи с лучшим дизайном, внешним видом и лучшими эксплуатационными характеристиками. Данная тенденция, приведшая к значительному уменьшению сегмента отечественных товаров на российском рынке, представляет угрозу как экономике, так и даже национальной безопасности страны, поскольку угрожает существованию отрасли в целом. В связи с этим стратегически важной задачей представляется повышение эксплуатационных, потребительских и эстетических свойств изделий из отечественной кожи. Постановка задачи Представляет интерес модификация ННТП кожи на стадии покрывного крашения и отделочных операций, позволяющая добиться не только улучшения эстетических, эксплуатационных и потребительских свойств готовых изделий, но также интенсифицировать процесс покрывного крашения кожи, а также повысить формоустойчивость готовой кожи, тем самым, придав готовой продукции заданные потребительские и эксплуатационные свойства. Экспериментальная часть ННТП обработка производится на ВЧ плазменной установке в ВЧИ и ВЧЕ разрядах. ВЧ генератор преобразует энергию тока промышленной частоты в энергию тока высокой частоты ($13,56 \pm 10\%$ МГц), имеет колебательную мощность от 0,1 до 10 + 15% кВт [2]. Схема ВЧИ плазменной установки показана на рис. 1[3]. Функциональная схема струйной ВЧЕ установки приведена на рис. 2 [4]. Рис. 1 – Функциональная схема экспериментальной ВЧИ плазменной установки: 1 - сосуд с раствором; 2- игольчатый клапан; 3- механическая система откачки; 4-система электроснабжения; 5- система газоснабжения; 6- система водоснабжения; 7- генератор; 8- система диагностики; 9- рабочая камера; 10- индуктор, 11 - сетка с приводом Рис. 2 - Функциональная схема ВЧЕ-плазменной установки. 1 – ВЧ-генератор, 2 – система водоснабжения, 3 – электроды, 4- вакуумная камера, 5 – система откачки, 6 – базовая плита вакуумной камеры, 7 – плазмотрон, 8 – система питания плазмотрона рабочим газом Обработка ННТП кожи на стадии покрывного крашения позволяет не только интенсифицировать процесс, но и улучшить ее физико-механические свойства [1]. Разработанная технологическая схема (таблица 1) [1]с применением ВЧЕ разряда для модификации краста с естественной и шлифованной лицевой поверхностью на стадии покрывного крашения позволяет увеличить взаимное проникновение покрытие-кожа, существенно увеличить адгезию покрытия к коже (рис. 3-6) и тем самым улучшить потребительские и эстетические свойства готовых изделий и как следствие увеличить атмосферо- биокоррозионную их стойкость. Последнее достигается также за счет улучшения физико-механических

характеристик кожи на стадии покрывного крашения с естественной и шлифованной лицевой поверхностью. Таблица 1. Схемы покрывного крашения кожевенных материалов плотной и рыхлой структур с применением неравновесной низкотемпературной плазмы промышленности

Номер операции	Наименование операции
1	Традиционная технология производства краста плотной и рыхлой структур
2	Приготовление покрывной композиции (плазменная обработка пигментных концентратов в режиме: $G=0,04\text{ г/с}$, $P=26,6\text{ Па}$, $W_p=0,1\text{ кВт}$, $\tau=3\text{ мин}$, $f=13,56\text{ МГц}$)
3	Традиционные отделочные процессы и операции
4	Плазменная обработка кожи рыхлой структуры с нанесенным покрытием
5	кожа с естественной лицевой поверхностью: $G=0,04\text{ г/с}$, $P=26,6\text{ Па}$, $W_p=1,3\text{ кВт}$, $\tau=7\text{ мин}$, $f=13,56\text{ МГц}$
	кожа со шлифованной лицевой поверхностью: $G=0,04\text{ г/с}$, $P=26,6\text{ Па}$, $W_p=1,3\text{ кВт}$, $\tau=9\text{ мин}$, $f=13,56\text{ МГц}$

Номер операции Наименование операции 1 Традиционная технология производства краста плотной и рыхлой структур 2 Приготовление покрывной композиции (плазменная обработка пигментных концентратов в режиме: $G=0,04\text{ г/с}$, $P=26,6\text{ Па}$, $W_p=0,1\text{ кВт}$, $\tau=3\text{ мин}$, $f=13,56\text{ МГц}$) 3 Традиционные отделочные процессы и операции 4 Плазменная обработка кожи плотной структуры с нанесенным покрытием 5 кожа с естественной лицевой поверхностью: $G=0,04\text{ г/с}$, кожа со шлифованной лицевой поверхностью: $G=0,04\text{ г/с}$, $P=26,6\text{ Па}$, $W_p=1,3\text{ кВт}$, $\tau=7\text{ мин}$, $f=13,56\text{ МГц}$ Время обработки, мин Рис. 3 - Зависимость адгезии покрытия к коже рыхлой структуры, при модификации краста с естественной лицевой поверхностью, от времени обработки и расхода плазмообразующего газа ($f=13,56\text{ МГц}$; $W_p=2,1\text{ кВт}$; $P=26,6\text{ Па}$.) Расход плазмообразующего газа, г/с Рис. 4 - Зависимость адгезии покрытия к коже рыхлой структуры, при модификации краста с естественной лицевой поверхностью, от мощности разряда и давления в вакуумной камере ($f=13,56\text{ МГц}$; $G=0,08\text{ г/с}$; $\tau=9\text{ мин}$.) Время обработки, мин Рис. 5 - Зависимость адгезии покрытия к коже рыхлой структуры, при модификации краста со шлифованной лицевой поверхностью, от времени обработки и мощности разряда ($f=13,56\text{ МГц}$; $W_p=2,1\text{ кВт}$; $P=266\text{ Па}$, $G=0,04\text{ г/с}$) Мощность разряда, кВт Рис. 6 - Зависимость адгезии покрытия к коже рыхлой структуры, при модификации краста со шлифованной лицевой поверхностью, от мощности разряда и давления в вакуумной камере ($f=13,56\text{ МГц}$; $G=0,08\text{ г/с}$; $\tau=7\text{ мин}$.) При одновременной модификации ННТП как самой кожи с естественной и шлифованной лицевой поверхностью, так и пигментных концентратов перед составлением покрывных композиций, применяемых при покрывном крашении кож, расход последних можно сократить от 1,4 до 7 раз, тем самым снизив нагрузку на окружающую среду. На рисунке 7 показаны микрофотографии среза системы покрытие-кожа, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO 50XVP компании Carl Zeiss (SEM с микрозондовым рентгеноспектральным анализом (X-ray electron probe analysis)). Покрывная композиция отливалась на стекле, а

образованная свободная пленка накладывалась на поверхность краста со шлифованной лицевой поверхностью. После этого образцы подвергались прессованию при давлении 10 МПа и температуре 850С. Далее часть образцов модифицировалась ННТП в режиме: $f=13,56\text{МГц}$, $P=26,6\text{Па}$, $W_p=0,1\text{кВт}$, $G=0,04\text{г/с}$, $\tau=3\text{мин}$, а другая часть образцов использовалась в качестве контрольных. а) б) в) Рис. 7 - Микрофотографии поперечного среза контрольного образца шлифованной кожи плотной структуры (а-х32, в-х125), опытного образца шлифованной кожи плотной структуры (б-х32, г-х125), обработанного в режиме: $f=13,56\text{МГц}$ $P=26,6\text{Па}$, $W_p=0,1\text{кВт}$, $G=0,04\text{г/с}$, $\tau=3\text{мин}$ Из рис. 7 четко видно, что ННТП одновременно модифицирует кожу и пленку, при этом трансформируя их границы - у контрольного образца видна черкая граница раздела двух ВМС, у подвергнувшегося ННТП модификации - граница смешанная в связи с повышением подвижности системы кожа-покрытие и интенсификации взаимного проникновения контактирующих материалов. Данный эффект объясняется снижением температуры образования пленки на 33-44%, что приводит к переходу покрытия в вязко-текучее состояние. Одновременно происходит перераспределение и усреднение пор в коже, что вместе с вязкотекучим состоянием полимера приводит к лучшему взаимопроникновению. При этом происходит увеличение адгезии покрытия к коже до 4 раз и как следствие интенсификации процесса покрывного крашения, с последующим повышением потребительских, эстетических, эксплуатационных свойств готовых изделий. Данный эффект в совокупности с улучшением физико-механических характеристик кожи (таблица 2) приводит к увеличению атмосферо-биокоррозионной стойкости готовой продукции. Таблица 2 - Изменение физико-механических и потребительских свойств кож плотной и рыхлой структуры за счет ННТП модификации

Наименование кожевенного материала:	кожа плотной структуры с нанесенным покрытием	Наименование характеристики	Улучшение	
кожа плотной структуры с нанесенным покрытием	гигроскопичность	На 53-40%;		
	влагоотдача	На 7-12%;		
	прочность кожи	На 12,6-21,0%;		
	удлинение	На 6-9%;		
	устойчивость покрытия к многократному изгибу	на 33%;		
кожа рыхлой структуры с нанесенным покрытием	устойчивость покрытия к истиранию	на 25%;		
	адгезия покрытия к коже	4 раз;		
	Наименование кожевенного материала:	кожа рыхлой структуры с нанесенным покрытием	Наименование характеристики	Улучшение
	гигроскопичность	На 20-23%;		
	влагоотдача	На 4-8%;		
кожа рыхлой структуры с нанесенным покрытием	прочность кожи	На 14-38%;		
	удлинение	8-9%;		
	устойчивость покрытия к многократному изгибу	на 33%;		
кожа рыхлой структуры с нанесенным покрытием	устойчивость покрытия к истиранию	на 27-29%;		
	адгезия покрытия к коже	4 раз;		

Доказано, что эффект ННТП модификации в течение 12 недель изменяется незначительно, стабилизируясь уже в первые 4-6 недель. К таким же результатам приводит и модификация ВЧИ разрядом кожи для верха обуви, сохранение которого в течении 6 недель доказано [2]. При помощи ННТП модификации можно повышать также эксплуатационные, потребительские, эстетические свойства кожи, уже прошедшей процесс выделки, что с

одновременным улучшением физико-механических характеристик приводит к повышению атмосферо- био- коррозионной стойкости готовых изделий. В случае кожи для верха обуви важно, чтобы она имела высокое сопротивление разрушению за счет высокой адгезионной прочности клеевых соединений, то есть высокая прочность системы субстрат-адгезив-субстрат, только в этом случае готовое изделие будет обладать достаточной атмосферо- био- коррозионной стойкостью, равно как и высокими потребительскими, эстетическими и эксплуатационными свойствами. В качестве субстратов использовались материалы – для верха обуви: кожа из шкур КРС с эмульсионным покрытием, для низа обуви – ТЭП марки ДСТ -30 и кожволон марки «Релакс», в качестве адгезивов – клея: полиуретановый марки 900-И (10-12 %, 18-20 % концентраций) и наиритовый НТ-3 (22-23 % концентрации), НТ-2 (22-29 % концентрации). Доказано, что обработка ННТП позволяет придать коже для верха обуви улучшенные потребительские, эстетические и эксплуатационные характеристики, с одновременным повышением атмосферо- биокоррозионной стойкости готовой продукции и при этом положительно влияет на такое важное свойство обуви, как формоустойчивость. Технологический процесс сборки обуви клеевого метода крепления с применением ННТП показан в таблице 3.

Таблица 3 - Схема предлагаемого технологического процесса соединения деталей заготовки верха обуви с низом обуви с применением ВЧ плазмы

Номер операции	Наименование операции
1	Операции, предшествующие формованию заготовки верха обуви
2	Формование заготовки верха обуви
3	Операции, завершающие формование заготовки на колодке
4	Подготовка следа обуви к клеевому креплению подошвы (операция взъерошивания затяжной кромки)
5	ВЧЕ-плазменная обработка заготовки верха обуви в режиме: $W_p=1,8$ кВт, $P=13,3$ Па, $G_{Ar}=0,04$ г/с, $t=3$ мин
6	Одноразовое нанесение клея на склеиваемые поверхности, сушка клеевых пленок
7	Прикрепление следа обуви с подошвой

Установлено, что ННТП модификация повышает основную прочность склеивания на 45-55% и теплостойкость клеевого шва на 30-50%, что приводит к улучшению эксплуатационных и потребительских свойств готовых изделий и повышению атмосферо- био-коррозионной стойкости. Эффект достигается за счет расщепления пучков волокон дермы (рис 8, 9) и упорядочению как аморфной так и кристаллической фаз образца (рис 10,11, 12, 13, 14), благодаря чему свойства субстрата выравниваются, количество пор увеличивается, и в совокупности все вышеперечисленные изменения улучшают диффузию адгезива в капиллярно-пористую структуру кожевенного материала.

а) б) Рис. 8 - Микрофотографии поверхности кожи из шкур КРС с эмульсионным покрытием (x 500): а - контрольный образец, б - опытный образец ($W_p=1,6$ кВт, $G=0,04$ г/с, $P=13,3$ Па, $t=3$ мин) Первый эффект хорошо виден на микрофотографиях поверхности сделанных с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) без микрозондового рентгено-спектрального анализа (X-ray electron probe

analysis), на электронном микроскопе JSM-6460LV совмещенным со спектрометром энергетической дисперсии фирмы INCA-300. Исследовались образцы кожи из шкур КРС с эмульсионным покрытием до и после плазменной обработки при увеличении: 500, 1000 раз. Исследования производились при низком вакууме (25 Па). Поверхность кожи перед нанесением клея не подвергалась такой механической обработке, как взъерошивание. Как и в случае обработки кожи перед покрывным крашением, образцы, прошедшие ННТП модификацию имеют более рельефную структуру, по сравнению с контрольными образцами, благодаря чему клей обладает лучшим сродством к коже. На микрофотографиях отчетливо видно, что после ННТП модификации регулярность сплетения структурных элементов кожи – волокон не нарушается, не изменяется и угол сплетения пучков волокон, то есть можно однозначно сказать, что модификация ННТП не изменяет ни прочность, ни пластичность, ни износостойкость кожи. Однако происходит разделение волокнистой структуры, в результате чего кожа становится более тягучей, мягкой, и как следствие, глубина проникновения полиуретанового клея существенно увеличивается. а) б)

Рис. 9 - Микрофотографии поверхности кожи из шкур КРС с эмульсионным покрытием (x 1000) : а контрольный образец, б – опытный образец ($W_p=1,6$ кВт, $G=0,04$ г/с, $P=13,3$ Па, $t=3$ мин) Таким образом, видно, что независимо от того модифицируем ли мы ННТП краст с естественной и шлифованной лицевой поверхностью, либо же готовую кожу для верха обуви, наблюдается эффект повышения однородности морфологии поверхности, а также ее разрыхление, что позволяет интенсифицировать процесс покрывного крашения, так и улучшить в обоих случаях адгезию. В случае краста с естественной и лицевой поверхностью речь идет об адгезии между покрытием и кожей, в случае кожи для верха обуви повышение прочности соединения субстрат-адгезив-субстрат. Доказано, что одним из наиболее важных факторов, влияющих на стойкость к биологической и атмосферной коррозии является устойчивость покрытия к влаге, ультрафиолетовым лучам, трению, микроорганизмам [4]. Повышение прочности связи покрытие-кожа и соединения субстрат-адгезив-субстрат в совокупности с улучшенными физико-механическими характеристиками приводит к повышению устойчивости готовых изделий к вышеперечисленным факторам, а значит и к повышению атмосферобио – коррозионной стойкости. 2Q, град I,% Рис. 10 - Кожа из шкур КРС хромового дубления (образец контрольный) I,% 2Q, град Рис. 11 - Кожа из шкур КРС хромового дубления + ПУ клей 2Q, град I,% Рис. 12 - Кожа из шкур КРС хромового дубления + ПУ клей (нормирован по максимуму аморфной фазы) 2Q, град I,% Рис. 13. Кожа из шкур КРС хромового дубления + НТП + ПУ клей I,% 2Q, град Рис. 14 - Кожа из шкур КРС хромового дубления + НТП + ПУ клей (нормирован по максимуму аморфной фазы) Упорядочивающее воздействие на структуру кожи для верха обуви, также приводящее к улучшению вышеперечисленных свойств видно из данных

рентгеноструктурного анализа (рис 10,11, 12, 13, 14). Проведенная опытная носка 50 пар обуви показала значительное повышение потребительских и эксплуатационных свойств и повышенную атмосферо- био-коррозионную стойкость у моделей, верх которых сделан из кожи, модифицированной ННТП. Модельные мужские ботинки осеннее-весеннего сезона носки, клеевого метода крепления, модель 9-150Т с верхом из натуральной кожи КРС хромового дубления, фасон подошвы и колодки «Армани». Подкладка выполнена из трикотажного полотна «Траспира», в качестве задника и подноски применялся термопластичный материал, основная стелька выполнена из картона марки СЦМ + С1. Низ обуви выполнен из формованного термоэластопласта. Склеивание деталей верха и низа обуви производилось с помощью полиуретанового клея марки 900-И. Одна полупара из 50 пар, модифицировалась ННТП, другая использовалась в качестве контрольной. Обувь выдали носчикам, для носки во время работы и подвергали регулярным осмотрам, с фиксацией состояния деталей и узлов. Кроме того, учитывались отзывы носчиков по поводу удобства обуви. Опытная носка выявила, что наиболее сильным воздействиям подвергается участок верха обуви над плюсно - фаланговым сочленением стопы, значительно изгибающийся при переносе опоры стопы на пучки (рис. 15, 16). а) б) Рис. 15 - Вид обуви сбоку после опытной носки: а) без плазменной обработки; б) с плазменной обработкой. а) б) Рис. 16 - Вид обуви сверху после опытной носки: а) без плазменной обработки; б) с плазменной обработкой Многократный изгиб кожи в данной области привел к образованию исчезающих складок. Радиус кривизны данных складок напрямую зависит от жесткости и эластичности материала. Чем больше радиус складки, тем меньше устойчивость материала к многократному изгибу (рис. 15,16). В результате исходя анализа складок, доказано, что в обуви, не подвергавшейся модификации ННТП складкообразование происходит интенсивнее, нежели в той, верх которой обрабатывался ННТП. Кроме того, в случае необработанной ННТП обуви в глубине складок наблюдается разрушение лицевого слоя покрывной краски, и увеличение толщины кожи в процессе носки (рис 17). Мало того, образовавшаяся трещина привела к концентрации напряжения в месте разрыва и, как следствие прорыву материала. а) б) Рис. 17 - Процесс складкообразования в обуви в области плюсно - фалангового сочленения: а) без плазменной обработки; б) обработанной плазмой ВЧЕ - разряда В случае же обуви, модифицированной ННТП процесс складкообразования проходит значительно менее интенсивно, утонение кожи в процессе носки не наблюдается, равно как и разрушения лицевого слоя покрывной краски во впадине. Это подтверждается также и данными об улучшении физико-механических свойств материалов: предел прочности кожи при растяжении увеличивается на 3,3 Мпа, жесткость кожи на 7 Н, напряжение при появлении трещин лицевого слоя кожи на 3,53 Мпа. Кроме того, плазменное воздействие на материалы заготовки верха обуви улучшает

ряд других характеристик готовой продукции: увеличивается адгезионная прочность крепления подошвы на 30- 40 %, прочность ниточных креплений на 60 %, гибкость на 15-20%, уменьшается остаточная деформация подноски на 40-50%, задника на 30-40 %. Таким образом, кожа для верха обуви, модифицированная ННТП обладает улучшенными эстетическими, потребительскими и эксплуатационными свойствами, повышенной износостойкостью и вследствие этого повышенной атмосферо- био- коррозионной стойкостью. Помимо этого ННТП модификация заготовки верха обуви при клеевом методе крепления позволяет повысить формовочную способность комплексных обувных материалов, увеличить адгезионную прочность соединения низа и верха обуви при выполнении намазки клеем в один прием, а также сокращения длительности сушки клеевой пленки, операции взъерошивания, что в итоге позволяет уменьшить трудоемкость технологического процесса и повысить производительность труда. Заключение Доказано, что ННТП модификация приводит к улучшению адгезионной способности как краста с естественной и лицевой поверхностью, так и кожи для верха обуви с единовременным улучшением физико-механических свойства, вследствие чего готовые изделия обладают повышенной атмосферо- био- коррозионной стойкостью, улучшенной износостойкостью а также улучшенными потребительскими, эстетическими и эксплуатационными свойствами.