

Введение В обувной промышленности на протяжении длительного времени остаются актуальными задачи повышения технического уровня и конкурентоспособности продукции за счет увеличения надежности и долговечности, улучшения эстетических показателей и других потребительских свойств изделия. Способность обуви сохранять приданную ей форму (формоустойчивость) в процессе хранения и эксплуатации имеет большое значение для потребителя, так как влияет на эстетические, физиологические, эргономические показатели, определяет удобство обуви и ее изнosoустойчивость. По мнению специалистов и исследователей, причинами низкой формоустойчивости обуви являются, прежде всего, неудовлетворительное качество натуральных кож верха, а также нарушение технологии изготовления обуви. По мнению специалистов и исследователей, причинами низкой формоустойчивости обуви являются, прежде всего, неудовлетворительное качество натуральных кож верха, а также нарушение технологии изготовления обуви [1]. Поскольку получение конкурентоспособной обуви на мировом рынке на базе традиционных технологий невозможно, то рассматривалось применение электрофизических методов, в частности, воздействие ВЧ плазмы пониженного давления на разных стадиях технологического процесса ее производства. Исследовательская часть Специфической особенностью заготовки верха обуви, отличающей ее от других материалов кожевенного производства, является многослойность, и наличие в одном пакете различных материалов – кожи и тканей. Материалы, входящие в состав заготовки верха обуви, отличаются по своим физическим и химическим свойствам, таким как пористость, прочность на разрыв, относительное удлинение, диэлектрическая проницаемость, и др. Формоустойчивость обуви является комплексным показателем, зависящим от физико-механических свойств каждого из слоев материала и прочности их скрепления между собой. Поэтому была разработана физическая модель взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления, показывающая, что в межслойном пространстве, а также в порах и капиллярах создаются условия для электрического пробоя. Известно [2], что любое тело в плазме заряжается отрицательно. Связано это с тем, что электроны, как более легкие и подвижные частицы, заселяют поверхность материала. Вследствие приобретения обрабатываемым материалом отрицательного потенциала относительно плазмы, у поверхности образца создается, так называемый, дебаевский, или двойной электрический слой. В дебаевском слое концентрация ионов существенно больше концентрации электронов. В ВЧ разрядах пониженного давления толщина двойного слоя составляет $\sim 10^{-5}$ м [3]. В ВЧ разрядах пониженного давления электроны плазмы, вследствие малой массы, колеблются синхронно с изменением знака напряженности электрического поля. Ионы же, масса которых более чем на 3 порядка больше массы электронов, не успевают реагировать на изменения

напряженности электрического поля, и медленно дрейфуют в сторону электродов под влиянием среднего электрического поля и градиента концентрации. В объеме плазмы колебания электронов относительно ионов не приводят к нарушению квазинейтральности, так как уход электронов в одном направлении компенсируется приходом такого же количества электронов с противоположного относительно поля направления. У поверхности материала такой компенсации не происходит. При изменении знака поля электроны уходят от поверхности, а ионы при этом практически остаются на месте. При очередном изменении знака напряженности поля электроны возвращаются, квазинейтральность в этой локальной области восстанавливается (рис. 1). Рис. 1 – Схема колебаний электронов у поверхности образца в ВЧ плазме пониженного давления: 1 - натуральная кожа; 2 - межподкладочный материал; 3 - подкладочный материал; 4 - СПЗ; 5 - ВЧ плазма

В результате около поверхности материала в течение одной части периода колебаний напряженности поля концентрации электронов и ионов равны, в течение другой части периода концентрация электронов убывает практически до нуля, а концентрация ионов сохраняется. В среднем за период концентрация ионов в этом слое больше концентрации электронов. Поэтому эту область называют слоем положительного заряда (СПЗ). СПЗ у поверхности образца создается в результате взаимодействия высокочастотного электрического поля с электронами и ионами плазмы [4]. Попадая в СПЗ, ионы ускоряются в электрическом поле, созданном поверхностным зарядом образца, и приобретают дополнительную энергию от 10 до 100 эВ. Попадающие на поверхность материала, ионы передают поверхностным атомам коллагена (верхний слой многослойного материала заготовки) кинетическую энергию (70-100 эВ), а также рекомбинируют на ней, выделяя при этом энергию рекомбинации (15,76 эВ для атома аргона). Энергия связи в надмолекулярной структуре натуральных биополимеров составляет от $25,98 \cdot 10^{-5}$ эВ (Ван-дер-Ваальсовы силы) до 5 эВ (водородные связи), энергия ковалентной связи С-С в молекулярной цепочке составляет 3,56 эВ, связи С-Н – 4,57 эВ. Поэтому общей энергии ионной бомбардировки достаточно для деструкции поверхностных макромолекул биополимеров, что приводит к их очистке и активации. Таким образом, наружные поверхности многослойного материала заготовки верха обуви модифицируются в результате ионной бомбардировки за счет преобразования кинетической энергии ионов и потенциальной энергии рекомбинации в энергию колебаний атомов поверхностных молекул коллагена и целлюлозы. Из изложенного следует, что на поверхность образца поступают постоянный поток ионов и импульсно-периодический поток электронов. Вследствие этого плотности поверхностного заряда на противоположных относительно направления поля сторонах образца осциллируют с частотой поля в противофазе друг с другом. Соответственно, в противофазе осциллируют и потенциалы противоположных сторон образца.

Возникающая мгновенная разность потенциалов между противоположными поверхностями образца приводит к образованию внутри кожевенно-обувного материала переменного электрического поля. Толщина многослойного материала заготовки верха составляет 1,3-1,7 мм. При этом амплитудное значение напряженности электрического поля внутри материала составляет $(0,35 \cdot -1,0) \cdot 10^5 \text{ В/м}$. Такой напряженности электрического поля при пониженном давлении газа достаточно для возникновения электрического пробоя в порах и капиллярах обрабатываемого материала, при наличии в них свободных электрических зарядов. В результате поляризации на внутренних поверхностях слоев многослойного материала заготовки верха обуви, поверхностях нитей, из которых состоят материалы подкладки и межподкладки, внутренних поверхностях пор и капилляров коллагена и целлюлозы, создается связанный электрический заряд, причем противоположные стороны этих пространств приобретают разные знаки. Эти заряды создаются в результате ориентации полярных боковых звеньев, представляющих собой остатки аминокислот, диссоциирующих как основания (лизин, оксилизин, аргинин, гистидин) и как кислоты (глутаминовая и аспарагиновая). Учитывая небольшую энергию ионизации полимеров (0,2 эВ) и способность их к самоионизации, создаваемой внутри многослойного материала напряженности поля достаточно для эмиссии электрона с внутренней поверхности материала. Межслойные расстояния в многослойном материале заготовки верха обуви составляют $\sim 102 - 103 \text{ нм}$, поперечные размеры пор и капилляров, как отмечено выше, $\sim 10 \text{ нм}$, что на несколько порядков меньше длины свободного пробега электрона. Поэтому электроны могут пролететь расстояние между противоположно заряженными поверхностями слоев, нанопор и нанокпилляров, без столкновений и приобрести энергию, равную разности потенциалов этих поверхностей. Достигнув противоположной поверхности, электрон может вызвать эмиссию вторичного электрона, либо, при достаточно высоком сродстве сродства к электрону бокового фрагмента цепи, ионизовать этот участок биополимера, в зависимости от энергии бомбардирующей частицы и места столкновения с боковой цепью коллагена кожной ткани. Эмиттированная частица (электрон или ион), в свою очередь, попадая во внутреннее электрическое поле, может ускориться и при столкновении со стенкой вызвать эмиссию другого электрона, либо иона водорода. Следовательно, возможно возникновение каскада процессов вторичной электронной и ионной эмиссий с поверхности нанопор, что означает возникновение несамостоятельного ВЧ безэлектродного разряда. В результате выделения энергии рекомбинации на внутренних поверхностях могут происходить конформационные превращения молекулы белка, разрыв слабых межмолекулярных связей и образование новых связей, что приводит к объемной модификации волокнистой структуры обрабатываемого кожевенно-обувного материала. Из представленной выше физической модели следует, что внешние

поверхности многослойного материала заготовки верха обуви могут модифицироваться в результате преобразования кинетической и потенциальной энергии бомбардирующих поверхность ионов, а основной причиной модификации внутренних поверхностей (между слоями, поверхностями пор и капилляров) является выделение энергии рекомбинации заряженных частиц. Коллаген (основной белок кожевенно-обувного материала) и целлюлоза (основной полимер бязи и трикотажного материала) являются электретами [5]. Поэтому они способны электризоваться под воздействием внешних причин и длительное время находиться в электризованном состоянии после снятия воздействия, вызвавшего поляризацию. В результате выделения энергии рекомбинации заряженных частиц, в объеме волокнистой структуры кожаной и тканевой составляющих многослойного материала происходит изменение сил взаимодействия в высокомолекулярном материале. Гашение кинетической энергии заряженных частиц и выделение энергии рекомбинации на внутренних поверхностях многослойного материала приводит к разрыву слабых поперечных водородных связей и связей, образованных силами Ван-дер-Ваальса, конформации белковых молекул. Вследствие разрыва поперечных связей происходит сшивание связей вдоль волокна, в результате чего каждое отдельное волокно уплотняется, а пучки волокон разделяются. В объеме волокнистой структуры кожаной и тканевой составляющей многослойного материала происходит изменение сил взаимодействия. При передаче энергии частиц плазмы малым надмолекулярным структурным образованиям белка, происходит изменение упорядоченности как в макромолекулах коллагена и целлюлозы, так и в надмолекулярных структурах. При воздействии ВЧ плазмы пониженного давления в дерме происходит разделение волокнистой структуры, появляется собранность волокон, увеличивается диаметр пучков. Разделение волокнистой структуры уменьшает трение между элементами структуры (пучками), что повышает их способность к ориентации при растяжении, а это приводит к уменьшению их изгиба и напряжения в них. При этом сами структурные элементы становятся более жесткими, что в свою очередь увеличивает прочность волокнистой структуры в целом. Заметим, что увеличение жесткости материала может быть связано не с увеличением внутреннего трения макромолекул волокнообразующего полимера, а быть следствием релаксации внутренних деформаций. Изменение волокнистой структуры под воздействием ВЧ плазмы пониженного давления приводит к изменению прочности многослойного материала заготовки верха обуви. При уменьшении количества пор, эффект плазменного упрочнения определяется в основном релаксацией напряженных состояний макромолекул. Снятие внутренних напряжений приводит к повышению пластических свойств, улучшению формовочной способности материала и одновременному улучшению формоустойчивости изготовленных из него изделий. Формоустойчивость верха

обуви зависит не только от прочностных и упруго-пластических свойств деталей, но также и от прочности крепления их между собой. Детали в заготовке верха крепятся друг другу клеевым способом. Известно, что между волокнами кожи и синтетической полимерной композицией возникают различные силы взаимодействия, начиная от слабых дисперсионных и кончая силами химической природы, включая водородные связи. Поэтому в результате воздействия ВЧ плазмы пониженного давления возможна диффузия макромолекул полимерных клеевых композиций в поры кожи и ткани – основной составляющей многослойного материала. При этом в коже могут образовываться «заклепки», что влечет за собой увеличение прочности термосклеивания натуральной кожи с межподкладкой, и последней – с подкладкой. Основными технологическими параметрами ВЧ плазменной модификации материалов, непосредственно связанными с режимами обработки, как отмечено выше, являются плотность ионного тока на поверхность и кинетическая энергия ионов. Влияние ВЧ плазменной модификации распределено более равномерно по объему материала, вследствие чего происходит изменение объемной структуры, в том числе увеличение прочности термосклеивания слоев материала. Известно, что во время эксплуатации обуви с верхом из натуральной кожи происходит ориентация волокон кожи – ее структурных элементов, пучки волокон выпрямляются, разъединяются в результате чего структура разрыхляется и начинает разрушаться, внутренние напряжения спадают и начинает расти остаточная деформация, что приводит к снижению формоустойчивости обуви. Таким образом, анализ механизмов воздействия ВЧ плазмы пониженного давления на структурные и физико-механические свойства многослойного материала заготовки верха обуви показал, что плазменная обработка может быть эффективным инструментом воздействия в технологическом процессе изготовления обуви с целью регулирования ее формоустойчивости.