

Введение Одним из основных факторов, определяющих качество обуви, являются механические свойства используемых материалов в комплексе. Эти свойства определяются формовочной способностью самих материалов, характеризующих удобство изделия в эксплуатации. Материалы, применяемые для верха обуви, должны обладать повышенной формовочной способностью, хорошо деформироваться при растяжении, чтобы придать верху обуви форму колодки. В то же время материалы должны быть упругими и способными к восприятию циклических нагрузок. В связи с тем, что свойства обувных материалов находятся в непосредственной зависимости от их структуры, целесообразно рассмотреть структурные изменения натуральной кожи, происходящие под воздействием ВЧ плазмы пониженного давления.

Исследовательская часть Для определения морфологических изменений кожевенных материалов, под воздействием неравновесной низкотемпературной плазмы, использовали методы рентгеноструктурного анализа при больших углах рассеивания, а также растровой электронной микроскопии. На первом этапе работы рентгеноструктурному анализу подвергались образцы по следующим вариантам. 1. кожа из шкур КРС хромового дубления после операции взъерошивания + полиуретановый (ПУ) клей; (образец контрольный); 2. кожа из шкур КРС хромового дубления после операции взъерошивания + ВЧЕ плазменная обработка + ПУ клей ($W_p=1,6$ кВт, $P=26,6$ Па, $G_{Ar}=0,04$ г/с, $t = 3$ мин.); 3. кожа из шкур КРС хромового дубления после операции взъерошивания + ВЧЕ плазменная обработка + ПУ клей ($W_p=1,8$ кВт, $P=26,6$ Па, $G_{Ar}=0,04$ г/с, $t = 3$ мин.).

Дифрактограммы исследуемых образцов получены на автоматическом порошковом модернизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 с погрешностью измерения $\pm 5\%$, образцы в виде прямоугольных пластинок.

Результаты рентгеноструктурного анализа представлены на рисунках 1-3.

Межплоскостное расстояние, Å Рис. 1 - Рентгенограмма натуральной кожи хромового дубления после операции взъерошивания + ПУ клей (контрольный образец) Проведенное рентгенографическое изучение образцов (рис.1)

показывает, наличие максимума при 4-5 Å, который характеризует наличие аморфного объекта. При этом максимум при 4-5 Å вследствие своей сложной формы (наличия «ступеней») указывает на гетерогенность фазы. Таким образом, в образце присутствует аморфная гетерогенная фаза, имеющая отражение при 4-5 Å. Фаза по своей природе является органической и различается величинами средних межатомных расстояний. Исследуемые образцы (рис. 2, 3) состоят из двух фаз: аморфная гетерогенная фаза, с широким максимумом $\sim 4,3-4,4$ Å, и кристаллическая фаза с межплоскостными расстояниями 4,1-4,2; а также 4,0-4,1 и 3,9-4,0 и 3,6-3,7 Å. Межплоскостное расстояние, Å Рис. 2 - Рентгенограмма

натуральной кожи хромового дубления после операции взъерошивания + НТП + ПУ клей (в режиме: $W_p=1,6$ кВт, $P=26,6$ Па, $G_{Ar}=0,04$ г/с, $t = 3$ мин)

Межплоскостное расстояние, Å Рис. 3 - Рентгенограмма натуральной кожи

хромового дубления после операции взъерошивания + НТП + ПУ клей (в режиме: $W_p=1,8$ кВт, $P=26,6$ Па, $GAr=0,04$ г/с, $t = 3$ мин) Интенсивность преобразований можно оценить, исходя из полученных относительных содержаний фаз рассмотренных в таблице 1. Таблица 1 - Результаты рентгеноструктурного анализа натуральной кожи хромового дубления

Номер рисунка	Относительное содержание фаз, усл.ед. аморфной кристаллической
Рисунок 1	0,091 4325
Рисунок 2	0,084 4371
Рисунок 3	0,074 4355

Анализ дифрактограмм показывает, при плазменной обработке в изученном ряду образцов происходит увеличение кристаллического компонента и упорядочение аморфной фазы, по отношению к необработанному образцу. С целью обоснования изменения физико-механических свойств натуральной кожи хромового дубления проводили исследования ее структуры, используя метод сканирующей электронной микроскопии (SEM) . Приведены микрофотографии срезов образцов кожи из шкур КРС хромового дубления до и после плазменной обработки при увеличении: 500 раз. Поверхность кожи перед нанесением клея подвергнута механической обработке - взъерошиванию. На рисунках представлена поверхность кожи после взъерошивания обработанной ВЧЕ плазмой с ПУ клеем в режиме: $W_p=1,6$ кВт, $P=26,6$ Па, $GAr=0,04$ г/с, $t = 3$ мин. (рис. 5) и контрольных (рис. 4) и поверхность кожи после взъерошивания обработанной ВЧЕ плазмой с ПУ клеем в режиме: $W_p=1,8$ кВт, $P=26,6$ Па, $GAr=0,04$ г/с, $t = 3$ мин., (рис.6). Рис. 4 - Фотография среза контрольного образца взъерошенная кожа из шкур КРС хромового дубления + ПУ клей (x500) Рис. 5 - Фотография среза кожи после взъерошивания обработанной ВЧЕ плазмой с ПУ клеем в режиме: $W_p=1,6$ кВт, $P=26,6$ Па, $GAr=0,04$ г/с, $t = 3$ мин. (x500) Рис. 6 - Фотография среза кожи после взъерошивания обработанной ВЧЕ плазмой с ПУ клеем в режиме: $W_p=1,8$ кВт, $P=26,6$ Па, $GAr=0,04$ г/с, $t = 3$ мин. (x 500) Из рисунков 4-6 видно, что срез необработанного плазмой образца имеет однородную бугристую поверхность, где прослеживается характер расположения коллагеновых пучков и волокон. Средний угол наклона пучков волокон к поверхности дермы на разных ее участках колеблется. Хорошо видны межпучковые пространства, равномерно распределенные по площади среза. После воздействия плазмы регулярность сплетения структурных элементов кожи сохраняется, а угол сплетения пучков волокон изменяется. Известно, что от угла сплетения зависят такие свойства кожи как: прочность, износостойкость и пластичность. После ВЧЕ плазменной обработки происходит расщепление пучков волокон дермы, это делает кожу более мягкой и тягучей с одной стороны, а уплотнение волокон более прочной и пластичной с другой стороны. Таким образом, в результате плазменной обработки в режиме: $W_p=1,6$ кВт, $P=26,6$ Па, $GAr=0,04$ г/с, $t = 3$ мин. происходят максимальные изменения свойств кожи, применяемой в производстве обуви. Это объясняется тем, что плазменная обработка является объемной и позволяет осуществлять плазменное

воздействие по всему объему. Расщепление пучков волокон дермы и конформационные изменения, приводящие к дополнительному упорядочению аморфной фазы, что позволяет регулировать эксплуатационные характеристики кожи.