

Специфической особенностью нетканых материалов на базе отходов кожевенно- мехового производства (технические войлоки, обувной и технический картон) является их рыхлая структура с большими расстояниями между образующими его волокнами, а также сочетание в них материалов с различными электрофизическими свойствами (коллаген-содержащих дубленых и недубленых волокон, целлюлозы) и полимерного адгезива, который соединяет их в одно целое. Разработанная теория модификации кожи, меха и тканей неприменима к таким материалам [1-2]. Поэтому разработаны физическая и математическая модели взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления с неткаными материалами, показывающие, что в пространствах между волокнами шерсти в войлоке, фрагментами кожи и крафт-целлюлозы в обувных и технических картонах, а также в порах и капиллярах шерстяных волокон, кожи и крафт-целлюлозы создаются условия для электрического пробоя [3,4]. Энергии, выделяемой при рекомбинации заряженных частиц на наружной и внутренних поверхностях нетканых материалов в момент низкоэнергетичной ионной бомбардировки наружных поверхностей, достаточно для разрыва меж- и внутримолекулярных связей волокон и конформации молекул. Это приводит к объемной модификации свойств нетканых материалов и служит обоснованием возможности применения ВЧ плазмы пониженного давления для регулирования их физико-химических, технологических и эксплуатационных характеристик. Основные полимеры в составе обувных картонов и войлока – коллаген, целлюлоза и кератин - имеют небольшую энергию ионизации $\approx 0,2$ эВ [5]. Работа выхода электронов с поверхности материала, как правило, меньше энергии ионизации. Поэтому напряженности высокочастотного электрического поля внутри образца оказывается достаточно для эмиссии заряженных частиц с внутренних поверхностей этих материалов. В результате этого во внутреннем объеме нетканого материала возникает пробой с образованием заряженных частиц. При рекомбинации этих частиц выделяется энергия 12,1-20,2 эВ, которая передается поверхностным молекулам полимеров, что и приводит к объемной модификации нетканых материалов. С учетом того, что под воздействием высокочастотного электрического поля происходит поляризация макрочастиц в составе картона, и волокон внутри их, то напряженности электрического поля, создаваемого в порах и капиллярах обувного картона в процессе обработки ВЧЕ плазмой пониженного давления, достаточно для возникновения пробоя. Следовательно, при взаимодействии ВЧ плазмы пониженного давления с натуральными капиллярно-пористыми материалами внутри пористого объема создаются условия для поддержания самостоятельного ВЧ разряда. Возникающие в результате пробоя электроны и ионы поступают на внутреннюю поверхность пор и капилляров, где рекомбинируют с выделением энергии рекомбинации (для ионов аргона 15,76 эВ, для ионов водорода 13, 6). Из результатов математического моделирования следует [4], что при одинаковом

общем механизме воздействия преимущественные процессы плазменного воздействия на войлок и картон качественно одинаковые, различаются лишь степень влияния различных процессов по глубине. При обработке картона непосредственное воздействие поток ионов плазмы оказывает на поверхностный слой толщиной несколько микрометров, в то время как при обработке войлока ионы плазмы проникают на глубину до 500-700 мкм с каждой стороны образца. Низкоэнергетичная ионная бомбардировка оказывает непосредственное воздействие на поверхностные слои картонов толщиной до 2 мкм. Поэтому при толщине войлочного образца до 1 мм основным фактором воздействия являются ионная бомбардировка и рекомбинация ионов плазмы на поверхности волокон шерсти. Глубоко лежащие слои войлоков и картонов модифицируются за счет рекомбинации ионов, возникающих при пробое газовых промежутков между волокнами и фрагментами кожи и крафт-целлюлозы, а также внутри порового объема кожи, кератина и целлюлозы. Таким образом, на нетканые материалы, как на капиллярно-пористые материалы с электретными свойствами, в ВЧЕ разряде пониженного давления в основном воздействуют: высокочастотное электрическое поле напряженностью $\sim E_{int}$ и потоки электронов и ионов, поступающие на внешнюю и внутреннюю поверхности материала. Ионная бомбардировка внешней поверхности картона и волокон шерсти приводит к инъекции ионов плазмообразующего газа вглубь материала с последующей их рекомбинацией, следствием чего является объемная модификация полимеров. Более 90 % энергии, выделяемой при рекомбинации заряженных частиц на внутренней и внешней поверхностях капиллярно-пористого волокнистого материала, передается приповерхностным молекулам полимера в виде тепловой энергии, увеличивая подвижность этих звеньев. Воздействие электрического поля и энергии рекомбинации на макромолекулы полимера может привести к повороту звеньев углеродной цепи вместе с боковыми ответвлениями. Совокупное воздействие перечисленных факторов приводит к конформационным изменениям молекул полимеров, переориентации диполей, изменению степени кристалличности, упорядочиванию аморфной фазы, расщеплению волокон, что подтверждается экспериментальными данными, приведенными в настоящей работе. Следствием этого является выравнивание свойств материала в продольном и поперечном направлениях, изменение пористости материала, что в свою очередь приводит к изменению физико-механических свойств картона. Таким образом, изменение физических свойств нетканых материалов происходит за счет следующих факторов: наружная поверхность обрабатывается за счет бомбардировки низкоэнергетичными ионами (70-100 эВ) и их рекомбинации, а внутренняя поверхность между фрагментами кожи и крафт-целлюлозы в технических и обувных картонах, также как и между волокнами шерсти в войлоке, модифицируется в результате рекомбинации на ней заряженных частиц,

возникающих вследствие пробоя в пористом объеме. Передача энергии поверхностным атомам приводит к удалению загрязняющих веществ, модификации надмолекулярной структуры натуральных полимеров в составе материала. Это означает, что обработка нетканых материалов в ВЧ плазме пониженного давления может привести к модификации характеристик их физических, механических, эксплуатационных свойств.