

УДК 537.525.7:621.762

Модификация прочностных свойств обувных картонов с помощью ВЧ-плазмы пониженного давления

И. Ш. Абдуллин, Р. Б. Файзуллина

Казанский государственный технологический университет, г. Казань, Россия

В. С. Желтухин

Казанский государственный университет, г. Казань, Россия

Рассмотрена модификация свойств обувных картонов с помощью ВЧ-плазмы пониженного давления. Установлено, что воздействие ВЧ-плазмы пониженного давления приводит к выравниванию прочностных свойств обувных картонов в продольном и поперечном направлениях. Показано, что причиной изменения свойств обувных картонов является объемная обработка, которая приводит к изменению структуры материала и снижению процента содержания кристаллической фазы.

В обувной промышленности для обеспечения комфортности обуви значительную роль отводят каркасным деталям: задникам, подноскам, стелькам, которые изготавливаются из различных материалов: натуральная и искусственная кожа, обувной картон. Основными достоинствами их являются высокая пористость, отсутствие усадки при увлажнении и нагревании. Однако после увлажнения и противобактериальной обработки происходит уменьшение прочности и истираемости [1].

Из искусственных высокомолекулярных пористых материалов, применяемых для изготовления каркасных деталей, наиболее широко используется обувной картон. Этот материал имеет высокие гигиенические свойства, характеризуется устойчивостью к истиранию и многократному изгибу, однако обладает недостаточной эластичностью, прочностью, формоустойчивостью [2], в связи с чем возникает необходимость его модификации.

Перспективным способом модификации материалов различной физической природы является высокочастотная (ВЧ) емкостная плазма пониженного давления ($p = 13\text{--}133\text{ Па}$), характеризующаяся следующими параметрами: концентрация заряженных частиц $10^{17}\text{--}10^{19}\text{ м}^{-3}$, электронная температура $3\text{--}4\text{ эВ}$, температура атомов и ионов $330\text{--}900\text{ К}$, при этом поверхность тела, помещенного в плазму, подвергается воздействию ионного потока с энергией ионов $70\text{--}100\text{ эВ}$ и плотностью ионного тока на поверхность $0,3\text{--}0,9\text{ А/м}^2$ [3]. Энергия ионной бомбардировки и плотность ионного тока на поверхность тела могут регулироваться в широком диапазоне изменением параметров режима поддержания разряда (расход и давление плазмообразующего газа, мощность разряда).

При производстве картонов в качестве волокнистого сырья применяют кожевенные отходы (хромовую обрезь и стружку), древесную массу,

бумажную и картонную макулатуру. Для получения литьевого материала волокнистую массу (кожевенные и целлюлозные волокна) проклеивают синтетическими или природными клеевыми полимерными композициями (адгезивами). Воздействие ВЧ-плазмы пониженного давления на кожу и целлюлозу является предметом многих исследований [4, 5], однако комплексных исследований плазменной обработки композиционных материалов, содержащих кожу и целлюлозу, до настоящего времени не проводилось.

В связи с изложенным целью данной работы является исследование модификации прочностных свойств обувных картонов с помощью ВЧ-плазмы пониженного давления.

Методика исследований и материалы

В процессе эксплуатации обуви каркасные детали, особенно задники и стельки, подвергаются различным механическим воздействиям: изгибу, истиранию, растяжению, сжатию. Под влиянием внешних воздействий, особенно во влажном состоянии, задник в ряде случаев теряет устойчивость, деформируется, в результате чего обувь выходит из строя. То же относится к стельке, которая изнашивается в основном от скатывания и расслаивания при многократных изгибах вследствие потери устойчивости материала при его увлажнении. В связи с этим основными требованиями к материалу для внутренних деталей обуви являются высокое сопротивление расслаиванию и водостойкость, под которой подразумевается сохранение прочности материала в мокром состоянии [2].

В качестве объектов исследования выбраны обувные картоны 3М-1, С, СЦМ [4], которые отличаются волокнистым составом, способом формования листа и назначением (табл. 1).

Таблица 1

Состав обувных картонов

Марка картона	Назначение	Волокнистый материал	Проклеивающий материал
ЗМ-1 (партия 118)	Для изготовления задников в модельной обуви	Стружка кожевенная хромовая — 70 %, вырубка кожевенная — 30 %	Натуральный латекс, ПВА-дисперсия
ЗМ-1 (партия 186)		Стружка кожевенная хромовая — 70 %, вырубка кожевенная — 30 %	Латекс — БМС 50КП
СЦМ	Для изготовления основной стельки в модельной обуви	Целлюлоза сульфатно-древесная — 80 %, стружка кожевенная хромовая — 20 %	Латекс ДВХБ-70
С		Стружка кожевенная хромовая — 70 %, вырубка кожевенная — 15 %, целлюлоза сульфатно-древесная — 15 %	

Плазменная обработка проводилась при размещении образцов размером 210×297 мм и толщиной ≈ 2 мм в вакуумной камере посередине параллельных вертикально расположенных медных электродов размером 250×300 мм, между которыми продували плазмообразующий газ. Расстояние между электродами равнялось 30 мм. Входные параметры плазменной установки изменялись в следующих диапазонах: расход плазмообразующего газа $G = 0-0,12$ г/с; мощность ВЧЕ-разряда $P_{dis} = 0,2-2$ кВт; частота генератора $f = 13,56$ МГц; длительность обработки $t_{cul} = 3-10$ мин. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон.

Мощность в разряде определяли как сумму потерь за счет теплопроводности и излучения методом калориметрирования [3]. Для измерения давления в разрядной камере использовали компрессорный вакуумметр. Частоту разряда и ВЧ-напряжения контролировали с помощью электронно-счетного частотомера.

Проведены исследования прочностных свойств (предел прочности при растяжении после замачивания в воде σ/σ_k , относительное удлинение при растяжении δ и жесткость при статическом изгибе H) и микроструктуры обувных картонов до и после воздействия ВЧ-плазмы пониженного давления. Прочностные свойства картонов определяли с помощью разрывной машины по стандартным методикам [6].

Предел прочности при растяжении после замачивания в воде σ/σ_k определяли по величине разрушающего усилия F в момент разрыва материала и рассчитывали по формуле

$$\sigma/\sigma_k = F/b \cdot h,$$

где b — ширина образца;

h — толщина образца.

Относительное удлинение при растяжении δ определяли по формуле

$$\delta = \Delta l/l_0 \cdot 100 \%,$$

где Δl — среднеарифметическое значение удлинения всех испытываемых образцов;

l_0 — номинальное расстояние между зажимами.

Жесткость H картона определяли по нагрузке, необходимой для изгиба образца [7]. Относительная погрешность определения прочностных характеристик образцов не превышала $\pm 0,1$ % при доверительной вероятности 0,98.

В качестве объективных параметров оценки изменений структуры измерялись диаметры пор и волокон картона, полученные результаты обрабатывались с помощью прикладной компьютерной программы PXMeter v. 1.0. По каждому изображению получены выборки, содержащие по 80–120 элементов. Статистическую обработку полученных экспериментальных данных осуществляли с помощью пакета прикладных математических программ MathCAD.

Для исследования микроструктуры обувных картонов использовалась сканирующая электронная микроскопия (SEM) с применением микрозондового рентгеноспектрального анализа на электронном микроскопе XL-30 ESEM TMP, совмещенном со спектрометром энергетической дисперсии [8].

Результаты экспериментальных исследований

Результаты исследований показали, что свойства обувных картонов после воздействия ВЧ-плазмы пониженного давления зависят не только от режимов плазменной обработки, но и от состава материала, который может варьировать от партии к партии, так как в качестве волокнистого материала при изготовлении обувного картона используют отходы кожевенно-обувного производства с ненормированными показателями физико-механических свойств. Кроме того, для изготовления обувного картона в пределах одной марки могут применяться разные проклеивающие материалы (адгезивы): латекс каучуковый или ПВА-дисперсия. В этом случае марка материала характеризуется дополнительно номером партии (см. табл. 1). Все это приводит к тому, что некоторые свойства обувного картона нормируются только как предельно допустимые снизу ("не менее...") значения (табл. 2).

Физико-механические показатели прочностных свойств обувных картонов

Таблица 2

Показатели	ЗМ-1	С	СЦМ
Жесткость при статическом изгибе, Н: в продольном направлении	10—37	15—65	16—45
в поперечном направлении	7—50	7—50	7—50
Предел прочности при растяжении после замачивания в воде, МПа, не менее: в продольном направлении	5	5	5
в поперечном направлении	4	4	3
Относительное удлинение при растяжении в сухом состоянии, %: в продольном направлении	10—45	10—45	10—45
в поперечном направлении	15—60	15—60	15—60

Установлено, что воздействие ВЧ-плазмы пониженного давления приводит к изменению прочностных показателей обувных картонов. Так, например, предел прочности при растяжении после замачивания в воде повышается на 5—10 % с одновременным либо уменьшением жесткости при статическом изгибе на 15—30 %, либо повышением ее на 5—30 %. Направление изменения свойств зависит от режимов обработки (табл. 3).

На рис. 1 представлены результаты исследования зависимости относительного предела прочности при растяжении после замачивания в воде от времени плазменной обработки. Картоны марки ЗМ-1 отличаются только составом

адгезива (см. табл. 1). Несмотря на одинаковый волокнистый состав, при взаимодействии с ВЧ-плазмой пониженного давления они ведут себя по разному. Картон, проклеенный натуральным латексом и ПВА-дисперсией (марка ЗМ-1, партия 118), к воздействию плазмы более чувствителен, и после обработки ВЧ-плазмой в течение 3—7 мин относительный предел прочности картона повышается до 10 % (см. рис. 1, а). Относительный предел прочности картона, проклеенного латексом БМС 50КП (марка ЗМ-1, партия 186) в продольном направлении повышается незначительно, а в поперечном — наоборот, уменьшается (см. рис. 1, б).

Таблица 3

Изменения прочностных свойств обувных картонов после обработки ВЧ-плазмой пониженного давления

Марка картона	Параметры обработки	Относительное удлинение при растяжении, %	Жесткость при статическом изгибе, %	Предел прочности при растяжении после замачивания в воде, %
ЗМ-1	$P_{dis} = 1,6 \text{ кВт}$, $t_{cul} = 7 \text{ мин}$	-15	+5	+5
С и СЦМ		-10 ÷ -20	+5 ÷ -30	+5 ÷ -10
ЗМ-1, С и СЦМ	$P_{dis} = 2,01 \text{ кВт}$, $t_{cul} = 3 \text{ мин}$	-15	-30	+5
		-10 ÷ -20	-15 ÷ -30	+5 ÷ -10

Примечание. знак "+" — повышение, знак "-" — уменьшение показателей относительно исходного состояния.

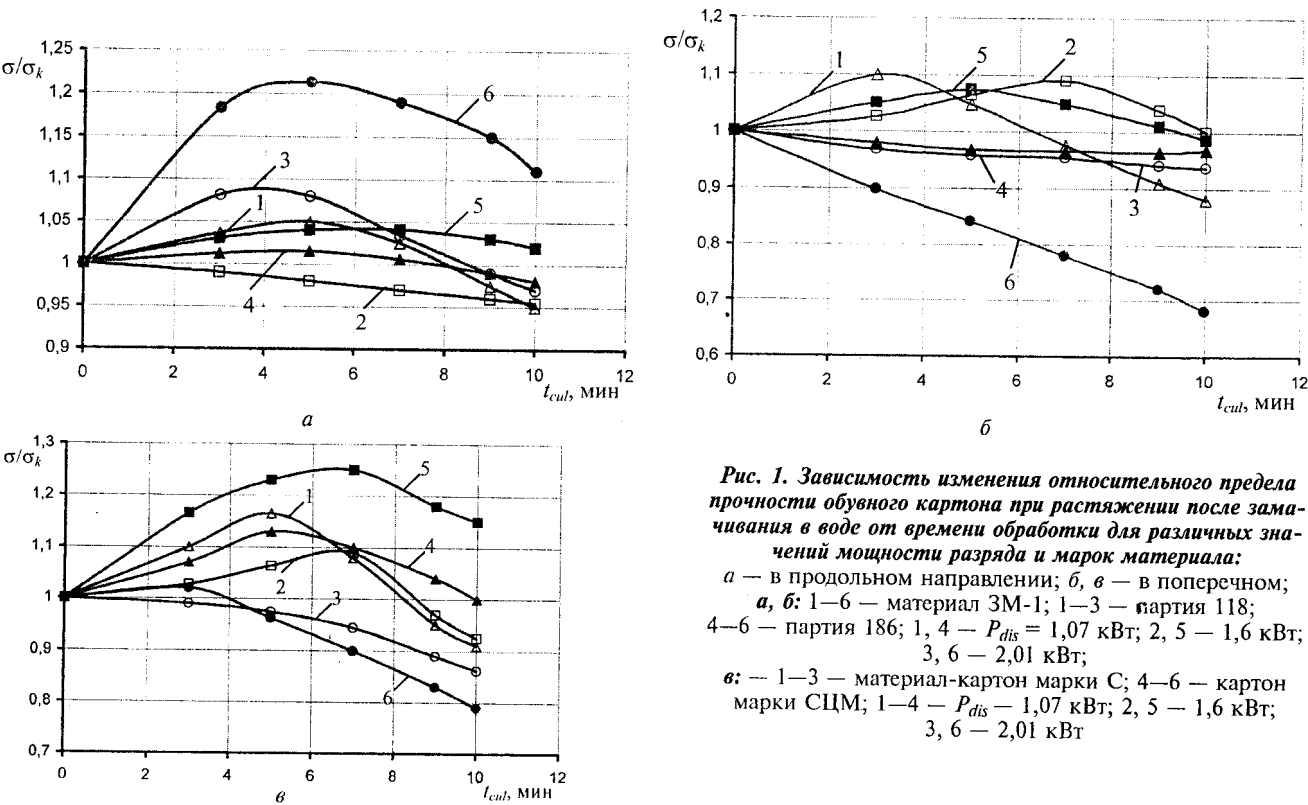


Рис. 1. Зависимость изменения относительного предела прочности обувного картона при растяжении после замачивания в воде от времени обработки для различных значений мощности разряда и марок материала:
а — в продольном направлении; б, в — в поперечном;
а, б: 1—6 — материал ЗМ-1; 1—3 — партия 118; 4—6 — партия 186; 1, 4 — $P_{dis} = 1,07 \text{ кВт}$; 2, 5 — $1,6 \text{ кВт}$; 3, 6 — $2,01 \text{ кВт}$;
в: — 1—3 — материал-картон марки С; 4—6 — картон марки СЦМ; 1—4 — $P_{dis} = 1,07 \text{ кВт}$; 2, 5 — $1,6 \text{ кВт}$; 3, 6 — $2,01 \text{ кВт}$

Картоны марок С и СЦМ отличаются составом волокнистого материала (см. табл. 1). После ВЧ-плазменной обработки у картона с небольшим добавлением целлюлозы (марка С) значение σ/σ_k увеличивается на 15 % в течение 5 мин при мощности разряда плазмы $P_{dis} = 1,07$ кВт, а у картона с большим содержанием целлюлозы (марка СЦМ) после обработки — σ/σ_k увеличивается на 25 % за 7 мин воздействия ВЧ-плазмы при мощности разряда $P_{dis} = 1,6$ кВт (см. рис. 1, в).

Одной из важных характеристик плазменного воздействия на свойства обувного картона является коэффициент равномерности (изотропии) по пределу прочности при растяжении после замачивания в воде в продольном и поперечном направлениях, определяемый как

$$K_{\sigma} = \sigma_{dia}/\sigma_{lon},$$

где σ_{dia} — относительный предел прочности картона в поперечном направлении;
 σ_{lon} — то же, в продольном направлении.

График изменения коэффициента изотропии от времени обработки для картонов марки ЗМ-1 показан на рис. 2. Из рисунка видно, что ВЧ-плазменная обработка в ряде режимов приводит к выравниванию свойств обувных картонов в продольном и поперечном направлениях. Значения режимов обработки, при которых наблюдается выравнивание свойств обувных картонов в продольном и поперечном направлениях, представлены в табл. 4.

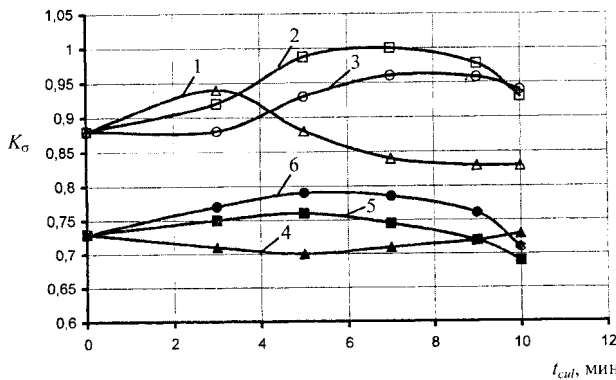


Рис. 2. Зависимость коэффициента изотропии по пределу прочности обувного картона марки ЗМ-1 от времени обработки для различных значений мощности разряда: 1—3 — партия 118; 4—6 — партия 186; P_{dis} : 1—4 — 1,07 кВт; 2, 5 — 1,6 кВт; 3, 6 — 2,01 кВт

Таблица 4

Максимальное значение K_{σ} для картонов марки ЗМ-1 по пределу прочности при растяжении после замачивания в воде

Номер партии картона марки ЗМ-1	K_{σ}	Режимы обработки	
		P_{dis} , кВт	t_{cul} , мин
118	0,88	Исходное состояние	
118	0,94	1,07	3
	0,96	2,01	7
	1,0	1,6	7
186	0,73	Исходное состояние	
186	0,73	1,07	10
	0,76	1,6	5
	0,79	2,01	5

Для определения причин изменения прочностных свойств обувных картонов проведены исследования структуры материалов.

Сканирующая электронная микроскопия обувных картонов показала, что в процессе плазменного воздействия происходят морфологические изменения поверхности исследуемых образцов картона (рис. 3, а—в). Структура обработанных образцов становится более упорядоченной. В результате плазменной обработки наблюдаются разрыхление поверхности и образование дополнительных пор. При дальнейшем увеличении мощности разряда и длительности плазменного воздействия микроструктура становится морфологически более однородной и гладкой.

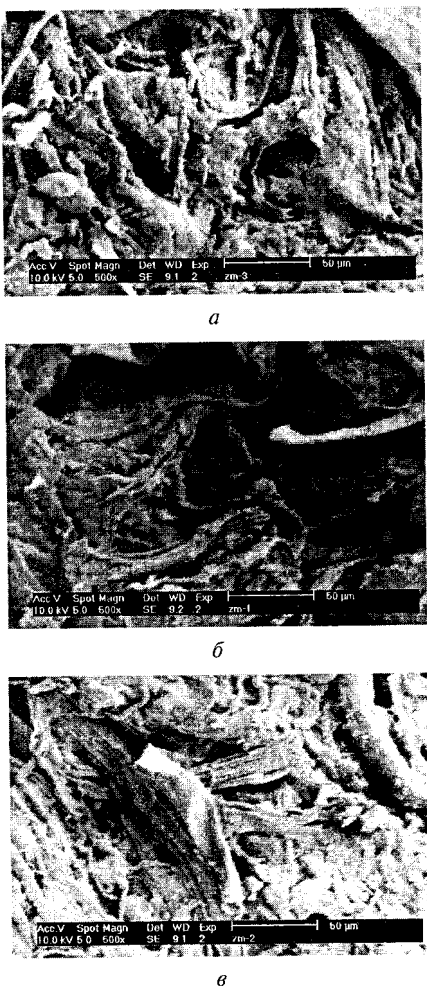


Рис. 3. Поверхность обувного картона ЗМ-1 до и после ВЧ-плазменной обработки:

а — до обработки; б — после обработки при $P_{dis} = 1,07$ кВт, $t_{cul} = 5$ мин; в — после обработки при $P_{dis} = 2,01$ кВт, $t_{cul} = 10$ мин

В процессе анализа микрофотографий и полученных данных статистической обработки (табл. 5 и 6) выявлено изменение показателей пространственной структуры образцов. Диаметры волокон изменяются незначительно, графики нормального распределения диаметров исходного образца и образца после обработки ($P_{dis} = 2,01$ кВт, $t_{cul} = 5$ мин) практически совпадают,

максимум распределения наблюдается при $d_{fib} \approx 7$ мкм (рис. 4, а).

Таблица 5

Средние значения диаметра пор и волокон обувного картона марки ЗМ

Образец	Диаметр волокон, мкм	Диаметр пор, мкм
Необработанный картон	17	13,9
ЗМ-1 ($P_{dis} = 1,07$ кВт, $t_{cul} = 5$ мин)	18,7	13
ЗМ-1 ($P_{dis} = 2,01$ кВт, $t_{cul} = 10$ мин)	17	11,7

Таблица 6

Характеристические значения диаметра пор и волокон обувного картона марки ЗМ

Образец	Диаметр волокон, мкм	Диаметр пор, мкм
Необработанный картон	9	16
ЗМ-1 ($P_{dis} = 1,07$ кВт, $t_{cul} = 5$ мин)	7	9
ЗМ-1 ($P_{dis} = 2,01$ кВт, $t_{cul} = 10$ мин)	8,5	6

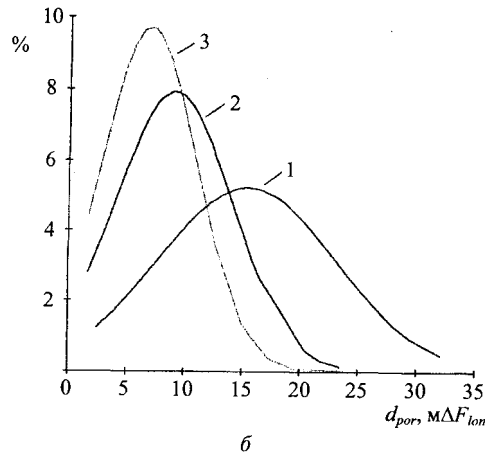
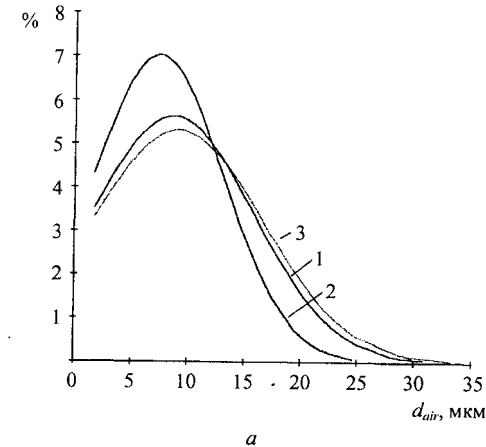


Рис. 4. Характеристики микроструктуры обувного картона марки ЗМ-1:

а — распределения диаметров волокон; б — распределения диаметров пор;
1 — образец до обработки; 2 — после обработки при $P_{dis} = 1,07$ кВт и $t_{cul} = 5$ мин; 3 — после обработки при $P_{dis} = 2,01$ кВт и $t_{cul} = 5$ мин

Изменение диаметров пор имеет более динамичную картину. Максимум распределения диа-

метра пор необработанного образца наблюдается при $d_{por} \approx 16$ мкм, а уже после обработки ($P_{dis} = 1,07$ кВт, $t_{cul} = 5$ мин) происходит сдвиг максимума графика нормального распределения в сторону уменьшения диаметров и их разброса — до 7,9 % при $d_{por} \approx 9$ мкм. После обработки в интенсивном режиме ($P_{dis} = 2,01$ кВт, $t_{cul} = 5$ мин) данная тенденция сохраняется — максимум графика достигает 9,8 % при $d_{por} \approx 6$ мкм (см. рис. 4, б).

Рентгенографическое изучение образцов показывает, что все они являются весьма слабокристаллизованными аморфными телами, состоящими из гомогенной и гетерогенной аморфных фаз (рис. 5). На дифрактограммах отсутствуют максимумы кристаллических фаз,

имеющиеся максимумы при ~ 11 и $\sim 4,5$ Å показывают наличие двух аморфных объектов, отличающихся по средним межатомным расстояниям.

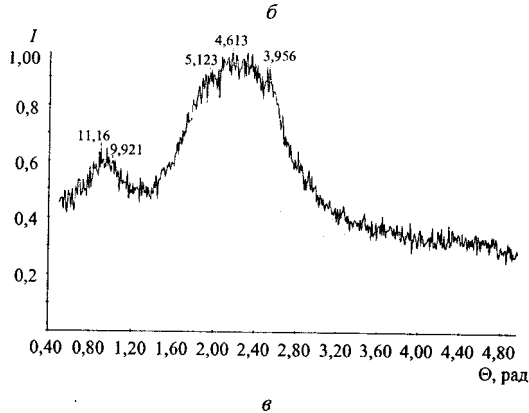
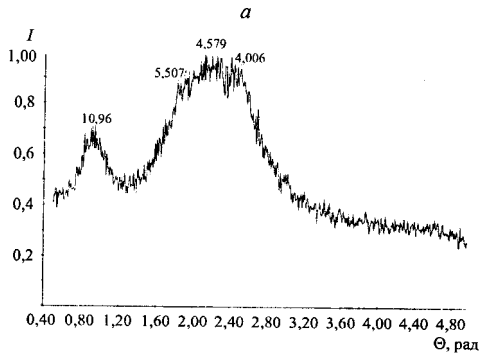
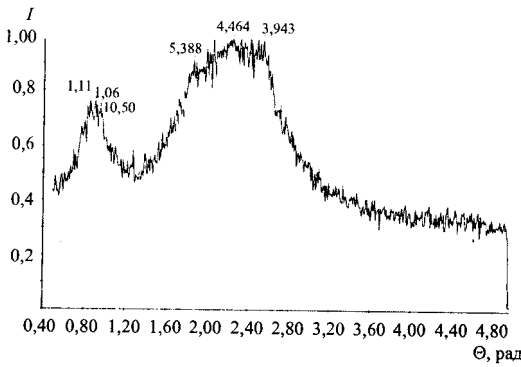


Рис. 5. Дифрактограммы картона марки ЗМ-1: а — до обработки; б — после обработки при $P_{dis} = 1,07$ кВт и $t_{cul} = 5$ мин; в — после обработки при $P_{dis} = 2,01$ кВт и $t_{cul} = 10$ мин

Первый максимум при ~ 11 Å свидетельствует о гомогенности этой фазы, что соответствует адгезиву. Второй максимум при $\sim 4,5$ Å вследствие своей сложной формы (наличие "ступеней") указывает на гетерогенность второй фазы, т. е. соответствует коже хромовой.

Степень уменьшения кристаллической фазы исследованных образцов коррелирует с интенсивностью плазменного воздействия: чем больше мощность разряда, тем меньше изменение содержания кристаллической фазы.

Итак, в результате воздействия ВЧ-плазмы пониженного давления происходят снижение процента кристаллизованности и увеличение упорядоченности аморфной фазы полимеров.

Таким образом, воздействие ВЧ-плазмы пониженного давления приводит к выравниванию прочностных свойств обувных картонов в продольном и поперечном направлениях, изменению макро- и микроструктуры материала.

Обсуждение результатов исследований

При анализе полученных зависимостей обращает на себя внимание различие в характере изменения свойств обувных картонов разных марок при одинаковых параметрах ВЧ-плазменной обработки. Это объясняется как различием в составе и свойствах исходного материала (см. табл. 1, 2), так и спецификой ВЧ-плазменного воздействия.

С точки зрения состава, обувной картон представляет собой систему, состоящую из разных субстратов (коллагено- и целлюлозосодержащие природные полимеры), соединенных прослойками адгезива — клея (натуральные и синтетические полимеры). Поперечный размер структурных элементов составляет 10–15 мкм, продольный — 40–60 мкм. Существенной особенностью материалов, используемых в качестве субстрата (кожи и бумаги), является то, что они относятся к волокнистым капиллярно-пористым телам.

Составляющие обувного картона (коллаген, целлюлоза и клеевой полимерный материал) являются диэлектриками. Известно, что эти материалы относятся к электретам [9, 10], т. е. обладают способностью самопроизвольно электризоваться и в течение длительного времени сохранять электрический заряд. Поэтому с точки зрения электрофизических свойств обувной картон представляет собой систему заряженных капиллярно-пористых макрочастиц со сложным пространственно-неоднородным распределением связанных зарядов.

В работе [3] показано, что любое тело, помещенное в ВЧ-плазму пониженного давления, независимо от его проводящих свойств и нали-

чия или отсутствия заземления, становится дополнительным электродом, а в его окрестности образуется слой положительного заряда (СПЗ), аналогичный приэлектродным слоям ВЧ-емкостного разряда. Причиной образования СПЗ являются "качания" электронов в ВЧ-электрическом поле относительно малоподвижных ионов [11].

Диэлектрическое тело, помещенное в ВЧ-плазму пониженного давления относительно плазмы, имеет потенциал:

$$\varphi_{dis} = \varphi_{fl}^0 - \frac{kT_e}{e} \ln I_0 \left(\frac{e\Delta V_{dis}}{kT_e} \right),$$

где I_0 — модифицированная функция Бесселя нулевого порядка;

ΔV_p — амплитуда колебаний напряжения на СПЗ;

φ_{fl}^0 — плавающий потенциал тела в плазме постоянного тока.

В аргоновой ВЧ-емкостной плазме при $T_e \approx 3-4$ эВ постоянный потенциал тела достигает 70–100 В, что подтверждается данными экспериментальных исследований [12].

Проходя сквозь слой положительного заряда и ускоряясь в его электрическом поле, положительные ионы приобретают энергию от 70 до 100 эВ, плотность ионного тока на поверхность тела составляет 0,5–0,9 А/м² [3]. При столкновении с поверхностью ионы передают приобретенную кинетическую и потенциальную энергии рекомбинации атомам приповерхностного слоя материала. При этом более 90 % энергии бомбардирующего иона трансформируется в тепловые колебания атомов материала.

Помимо низкоэнергетичной ионной бомбардировки поверхности, в процессе взаимодействия обувных картонов с ВЧ-плазмой пониженного давления возникают дополнительные эффекты, обусловленные их капиллярно-пористой структурой и электретыми свойствами. Рассмотрим эти эффекты более подробно.

В каждый момент времени из плазмы на поверхность образца поступают потоки электронов Γ_e и ионов Γ_i :

$$\Gamma_e = \int_{-\infty}^{v_{e,0}} v_{e,z} f_e(v_e) dv_e;$$

$$\Gamma_i = \int_{-\infty}^0 v_{i,z} f_i(v_i) dv_i,$$

где $f_e(v_e)$, $f_i(v_i)$ — функции распределения электронов и ионов по скоростям;

v_e , v_i — скорости электронов и ионов;

$v_{e,z}$, $v_{i,z}$ — их аксиальные компоненты;

$v_{e,0}$ — скорость, соответствующая энергии, достаточной для преодоления электронами потенциального барьера, определяемая соотношением

$$\frac{m_e v_{e,0}^2}{2} = -e\bar{\Phi}_{dis},$$

где e — заряд электрона.

В силу большей подвижности электронов поверхность образца в ВЧ-плазме пониженного давления в целом заряжается отрицательно. В среднем за период колебания поля электронный и ионный потоки на поверхности равны, однако динамика их разная. Поток ионов поступает на электрод в течение всего периода колебания ВЧ-поля под влиянием отрицательного заряда тела, а электроны поступают из плазмы в полупериод положительной напряженности поля в виде импульса тока, длительность которого зависит от условий в разряде [11].

Электроны и ионы, поступающие на поверхность тела, рекомбинируют на ней, уменьшая заряд тела. Дополнительными факторами, уменьшающими поверхностный заряд образца, являются вторичная ионно-электронная и автоэлектронная эмиссии [9]. Токи вторичной ионно-электронной и автоэлектронной эмиссии имеют импульсно-периодический характер, их максимальное значение соответствует пику отрицательной фазы напряженности электрического поля.

Плоский образец, помещенный в ВЧ-плазму пониженного давления, рассекает ее на две части, в каждой из которых электроны продолжают совершать "качания" в своих промежутках. Так как нормали к противоположным поверхностям образца направлены в разные стороны, то процессы зарядки и разрядки поверхностей протекают со сдвигом на половину периода колебаний электрического поля. При этом в силу синхронности колебаний электронное облако приближается к образцу поочередно то с одной стороны, то с другой, так что СПЗ с разных сторон образца пульсируют в противофазе друг с другом. В момент, когда электронное облако максимально сближается с одной стороной образца, и поток электронов на нее максимален, с противоположной стороны образца квазинейтральная плазма "отстывает" от него на максимальное расстояние, при этом поток электронов из плазмы на поверхность минимален, а поток электронов, эмитированных с поверхности, — максимален.

Поэтому в каждый момент времени плотность поверхностного заряда $\sigma_s(t)$ каждой из сторон образца будет

$$\sigma_s(t) = \frac{1}{e} \int_0^t [j_e(t) + j_i(t) + j_{ae}(t) + j_{ie}(t)] dt,$$

где $j_e(t)$, $j_i(t)$ — плотность электронного и ионного токов на поверхности тела;

j_{ae} — плотность тока автоэлектронной эмиссии;

j_{ie} — плотность тока ионно-электронной эмиссии.

В соответствии с динамикой потоков ионов и электронов на поверхности образца, плотности поверхностного заряда противоположных сторон образца и потенциал, создаваемый этими зарядами, увеличиваются и уменьшаются в противофазе друг с другом. Минимальное значение потенциала обрабатываемого тела в ВЧ-плазме пониженного давления соответствует плавающему потенциалу

$$\Phi_{dis,min} = -\left(\frac{kT_e}{2e}\right) \ln\left(\frac{m_i}{\gamma m_e}\right) \approx 6 - 20 \text{ В},$$

где $\gamma = 2\pi/c^2$, $c = 1,247$ [11];

m_i — масса иона;

m_e — масса электрона.

Максимальное значение потенциала

$$V_{fl,max} \approx \bar{\Phi}_{dis} \sqrt{2} \approx 70 - 100 \text{ В}.$$

Таким образом, амплитуда разности потенциалов противоположных сторон образца составляет $\Delta V = V_{fl,max} - V_{fl,min} \approx 60 - 80$ В. Поскольку толщина образцов обувного картона $h = 0,9 - 2,5$ мм, то внутри образцов амплитуда средней напряженности поля будет

$$E_{int} = \frac{\Delta V}{h} \approx (2,4 - 8,8) \cdot 10^4 \text{ В/м}.$$

Следует учесть, что относительная диэлектрическая проницаемость полимеров в составе обувного картона $\epsilon_{BMC} = 3 - 9$ [9], воздуха — $\epsilon_{air} = 1$. В соответствии с общими законами электростатики это означает, что напряженность электрического поля в порах и капиллярах в $\epsilon_{BMC}/\epsilon_{air}$ раз больше напряженности электрического поля в полимерных волокнах.

Таким образом, в капиллярно-пористом теле электрическое поле в газовых промежутках в несколько раз больше среднего значения. Коэффициент усиления зависит от пористости материала и состава волокон. Поэтому напряженности электрического поля, создаваемой в порах и капиллярах натурального волокна капиллярно-пористого материала в процессе обработки ВЧ-плазмой пониженного давления, достаточно для их пробоя. Возникающие в результате пробоя электроны и ионы поступают на внутреннюю поверхность пор и капилляров, где рекомбинируют с выделением энергии рекомбинации. При воздействии ВЧ-плазмы пониженного давления на натуральные капиллярно-пористые материалы низкоэнергетичные ионы поступают не только на наружную поверхность, но и на внутреннюю поверхность пор и капилляров, т. е. происходит объемная обработка материалов.

Существование эффекта объемной обработки натуральных высокомолекулярных капиллярно-пористых материалов подтверждено экспериментально обработкой нескольких образцов кожи,

сложенных в пакет [3]. В результате воздействия ВЧ-плазмы пониженного давления модификации подверглись все поверхности образцов, в том числе не соприкасающиеся с плазмой. Исследования образцов целлюлозных материалов показали, что после обработки в ВЧ-плазме пониженного давления происходит расщепление волокон [3].

Как отмечено выше, обувной картон относится к электретам. Известно, что поляризация электретов изменяется при воздействии температуры и электромагнитного поля [9]. В рассматриваемых условиях термическое воздействие плазмы (нагрев за счет радиационного кондуктивного теплопереноса) не оказывает существенного влияния на изменение свойств обувного картона, так как температура образцов в процессе обработки не превышает 20–70 °С.

Поэтому на обувные картонные материалы, как на электретные материалы, в ВЧЕ-разряде пониженного давления в основном воздействуют высокочастотное электрическое поле и потоки электронов и ионов, поступающие на внешнюю и внутреннюю поверхности материала.

Взаимодействие собственных связанных зарядов материала с ВЧ-электрическим полем и зарядом, наведенным на наружном теле и внутренних поверхностях пор и капилляров в результате воздействия потоков электронов и ионов, приводит к изменению поляризации макромолекул полимеров. Следствием этого являются конформационные изменения макромолекул субстратов и адгезива, перераспределение механических напряжений в системе, что и приводит в итоге к выравниванию свойств обувного картона в продольном и поперечном направлениях.

Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что обработка обувных картонов с помощью ВЧ-плазмы пониженного давления приводит к выравниванию их свойств в продольном и поперечном направлениях. ВЧ-плазменная обра-

ботка повышает предел прочности при растяжении на 5–10 % с одновременным уменьшением жесткости при статическом изгибе на 15–30 %, либо с повышением ее на 5–30 %. В результате плазменной обработки наблюдаются разрыхление поверхности и образование дополнительных пор, микроструктура становится морфологически более однородной и гладкой. Причиной изменения свойств обувных картонов являются конформационные изменения макромолекул полимеров и перераспределение механических напряжений вследствие объемной обработки потоками ионов низкой (до 100 эВ) энергии.

Литература

1. Шварц А. С., Кондратьев Е. Ф. Современные материалы и их применение в обувном производстве. — М.: Легкая индустрия, 1978. — 224 с.
2. Баркан М. С., Кострюкова Л. И. Применение кожаного волокна в производстве обувных картонов. — М.: Легкая промышленность, 1959. — 131 с.
3. Абдуллин И. Ш., Желтухин В. С., Кашипов Н. Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. — Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2000. — 348 с.
4. Абдуллин И. Ш., Мекешикин-Абдуллин А. С., Желтухин В. С. Обработка натуральной кожи ВЧ-плазмой пониженного давления // Кожевенно-обувная пром-сть. 2002. № 4. С. 34–36.
5. Максимов А. И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование высокомолекулярных соединений. Возможности и ограничения // Химические волокна. 2004. № 5. С. 22–25.
6. ГОСТ 9542–89. Картон обувной и детали обуви из него. Общие технические условия.
7. ГОСТ 9187–74. Картон обувной. Метод определения жесткости и изгибостойкости при статическом изгибе.
8. Ковенский И. М., Поветкин В. В. Металловедение покрытий. — М.: СП Интермент Инжиниринг, 1999. — 296 с.
9. Сажин Б. И. Электрические свойства полимеров. — Л.: Химия, 1986. — 376 с.
10. Луцкейкин Г. А. // Успехи химии. № 8. С. 1410–1429.
11. Райзер Ю. П., Шнейдер М. Н., Яценко Н. А. Высоко-частотный емкостной разряд: Физика. Техника эксперимен-та. Приложения. — М.: Наука. Физматлит, 1995. — 320 с.
12. Абдуллин И. Ш., Ибрафилев И. Х., Гафаров И. Т., Шаехов М. Ф. Единый эколого-технологический комплекс модификации среды обитания человека с помощью сорбционной очистки гидросферы. — Казань: Изд-во КГУ, 2001. — 419 с.

Статья поступила в редакцию 9 августа 2005 г.

Modification of strength properties of shoe cardboards with the help of a high-frequency underpressure plasma

I. Sh. Abdullin, R. B. Faizullina

Kazan State Technological University, Kazan, Russia

V. S. Zheltukhin

Kazan State University, Kazan, Russia

Modification of shoe pressboards using low pressure RF plasma is considered. The fact of equalization in strengthening properties on longitudinal and cross directions due to action of low pressure RF plasma has been established. The reason of shoe pressboards modification is shown to be volumetric machining which lead to material structural modification and to decrease of crystal phase fraction.

* * *