

Научный журнал «Костюмология» / Journal of Clothing Science <https://kostumologiya.ru>

2022, №1, Том 7 / 2022, No 1, Vol 7 <https://kostumologiya.ru/issue-1-2022.html>

URL статьи: <https://kostumologiya.ru/PDF/32TLKL122.pdf>

**Ссылка для цитирования этой статьи:**

Шестов, А. В. Обработка натуральной кожи специального назначения ВЧ-плазмой пониженного давления: физический механизм модификации / А. В. Шестов // Костюмология. — 2022. — Т. 7. — № 1. — URL: <https://kostumologiya.ru/PDF/32TLKL122.pdf>

**For citation:**

Shestov A.V. Treatment of special-purpose genuine leather by low-pressure RF plasma: physical modification mechanism. *Journal of Clothing Science*, 1(7): 32TLKL122. Available at: <https://kostumologiya.ru/PDF/32TLKL122.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.).

УДК 685.345:687.17:537.525

**Шестов Андрей Владимирович**

ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет», Москва, Россия  
E-mail: av2018@mail.ru

## **Обработка натуральной кожи специального назначения ВЧ-плазмой пониженного давления: физический механизм модификации**

**Аннотация.** Представлены физическая и математическая модели объемной обработки кож специального назначения в плазме ВЧЕ разряда пониженного давления. Показано, что на внутренних поверхностях пор возникают связанные электрические заряды вследствие поляризации кожи в ВЧ электрическом поле, создаваемом разностью потенциалов плазменных слоев положительного заряда с противоположных сторон образца. Связанные электрические заряды индуцируют в порах локальное электрическое поле, напряженность которого у стенок пор достигает величин  $10^9$ – $10^{10}$  В/м. Индуцированное электрическое поле вызывает пробой порового объема, что приводит к активации и модификации внутренних поверхностей пор. Это означает, что при обработке кожи специального назначения в ВЧЕ-разряде пониженного давления может происходить объемная модификация показателей свойств кожи.

**Ключевые слова:** кожа для изделий специального назначения; ВЧ-плазма; ВЧ-разряд; пониженное давление; модификация поверхности; объемная модификация

### **Введение**

В нефтяной и нефтеперерабатывающей отраслях имеется постоянно растущая потребность в специальной одежде и обуви, защищающей от воздействия нефтепродуктов, кислот, щелочей, жиров, и других неблагоприятных факторов окружающей среды. Некоторые виды средств индивидуальной защиты (СИЗ) производятся из натуральной кожи, которая обладает уникальным набором характеристик и высокими показателями эксплуатационных свойств. Однако, в силу природной гидрофильности материала, СИЗ из натуральной кожи не могут обеспечить необходимые защитные свойства при повышенной влажности, воздействии жидких агрессивных сред, наличии патогенных микроорганизмов.

Для придания гидрофобных свойств коже для СИЗ используют гидрофобизирующие составы, которые либо вводят в структуру материала, либо наносят на поверхность. Однако эти составы снижают гигроскопичность, влаго-, паро-, и воздухопроницаемость, а эффект гидрофобности не отличается долговечностью.

Эффективным методом целенаправленной модификации кожевенных материалов, является обработка их в плазме ВЧЕ-разряда при пониженном давлении (13,3–133 Па) [1]. В зависимости от применяемого плазмообразующего газа и режимов обработки коже могут быть приданы свойства как гидрофильности, так и гидрофобности.

Одним из преимуществ ВЧЕ-плазменной обработки является объемная модификация пористых материалов. В результате плазменного воздействия модификации подвергаются как поверхность материала, так и внутренние слои, несмотря на то, что плазма не проникает в поры. Эффект объемной обработки обнаруживается и подтверждается экспериментально путем обработки ВЧЕ-плазмой пониженного давления пакета из нескольких слоев материала и последующего определения смачиваемости каждого слоя. Подтверждением эффекта объемной обработки являются также изменения показателей свойств кожи, зависящих от внутренней структуры, таких как капиллярность, пористость, прочностные характеристики, расщепление и уплотнение волокон в объеме материала [1; 2]. Причиной этого эффекта является пробой пор вследствие поляризации материала в высокочастотном электрическом поле. Однако механизм объемной модификации пористых материалов до конца не выяснен.

В работе [3] рассмотрена математическая модель пробоя плоской щелевой поры в коже, характерной для пор между пучками волокон. Показано, что при ширине поры 10 нм электроны и ионы, эмиттируемые с ее внутренней поверхности, при достижении противоположной поверхности могут достигать энергий от 6 до 10 эВ, что может привести к модификации коллагена. В этой модели рассматривается только поровый объем и не учитываются свойства материала.

Целью настоящей работы является уточнение механизма объемной модификации пористых материалов при обработке в ВЧ-плазме пониженного давления применительно к коже для изделий специального назначения.

## 1. Физическая модель ВЧЕ-плазменной обработки кожи при пониженном давлении

Кожа, используемая для изготовления одежды и обуви специального назначения, является многоуровневой иерархической пористой системой сложения, состоящей из вложенных друг в друга волоконных элементов разных размеров, от макромолекулы тропоколлагена (протофибриллы) поперечным сечением  $\leq 1,5$  нм до пучков волокон (вторичные волокна) поперечным сечением  $2 \cdot 10^4$ – $10^4$  нм [2; 4]. Наименьшим стабильным элементом коллагена кожи является фибрилла, ее диаметр составляет 50–500 нм. Между структурными элементами кожи имеются пустоты (поры), поперечные размеры пористого объема между структурными элементами кожи составляют от нескольких нанометров (внутрифибрилярные поры) до десятых долей миллиметра (поры между пучками волокон). Пористость кожи составляет от 40 до 60 %.

Кожа для изделий специального назначения отличается от кожевенных материалов, используемых в отсутствие агрессивных сред, наличием пропитки специальными составами, обеспечивающими гидрофобность, бактерицидность, и другие специальные свойства.

В самом общем виде механизмы воздействия плазмы газового разряда на материалы описаны в научной литературе, например, в [5; 6]. При помещении в ВЧЕ плазму образца любого материала имеют место два эффекта. Первый — зарядка его поверхности отрицательным электрическим зарядом, так как подвижность электронов существенно больше подвижности ионов [7]. Вторым эффектом является возникновение в ВЧЕ-разряде слоев положительного заряда (СПЗ) возле поверхностей электродов и образца. Этот эффект возникает вследствие колебаний электронного газа в плазме ВЧЕ-разряда с амплитудой:

(1)

где  $e$  — элементарный электрический заряд,  $m_e$  — масса электрона,  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота,  $\nu_m$  — эффективная частота столкновений электрона (частота столкновений для передачи импульса),  $E_a = V_a/L$  — амплитуда напряженности электрического поля,  $V_a$  — амплитуда приложенного напряжения,  $L$  — межэлектродное расстояние [8; 9].

При  $L = 0,2$  м,  $V_a = 200-400$  В,  $f = 13,56$  МГц и давлении газа  $p = 13,3 - 133$  Па, амплитуда колебаний электронов  $A = 1,5-5,0$  мм [10]. Ионы на такую частоту поля практически не реагируют, они дрейфуют в постоянной составляющей электрического поля в сторону электродов/образца.

В результате колебаний электронного газа у поверхности образца создается слой, в котором положительный заряд в течение периода в среднем преобладает над отрицательным. Детально механизм образования СПЗ у поверхности электродов описан в [9], у поверхности образца — в [1, 10].

Ионы плазмы, проходя сквозь СПЗ, формируют поток ионов на поверхность образца, обладающих кинетической энергией  $W_i$  до 100 эВ [11]. При столкновении с поверхностью кинетическая энергия иона и потенциальная энергия рекомбинации трансформируются в энергию колебаний атомов макромолекул коллагена. Это приводит к разрыву внутри- и межмолекулярных связей, что и является причиной модификации поверхностных свойств кожи.

При помещении образца кожи в плазму ВЧЕ-разряда, межэлектродный промежуток разделяется на 2 части, в каждой из которых электроны продолжают колебаться с амплитудой  $A$ , вследствие чего с обеих сторон образца образуются СПЗ, такие же, как у электродов. Так как границы СПЗ с обеих сторон образца колеблются синхронно с изменением направления ВЧ поля, и в противофазе друг с другом, то между СПЗ с разных сторон образца возникает разность потенциалов, что приводит к появлению внутри пористого образца ВЧ электрического поля:

$$\mathbf{E}_{sp} = \frac{2\Delta V_{обр} \sin 2\omega t}{\epsilon_{обр}} \mathbf{i}_z, \quad (2)$$

где  $E_{sp}$  — напряженность электрического поля поляризации,  $\Delta V_{обр}$  — разность потенциалов СПЗ,  $\epsilon_{обр}$  — относительная диэлектрическая проницаемость образца,  $\mathbf{i}_z$  — орт локальной системы координат, перпендикулярный поверхности образца [10; 12].

Основой кожи является белок коллаген, который по своим электрическим свойствам относится к полярным диэлектрикам. При наложении поля  $E_{sp}$  он поляризуется [13], при этом на внутренней поверхности пор создается связанный электрический заряд [14]:

$$\sigma'(\mathbf{r}_p) = \frac{\epsilon_0 (\epsilon_{обр} - 1) E_n(\mathbf{r}_p)}{\epsilon_{обр}}, \quad (3)$$

который, в свою очередь, индуцирует внутри пор локальное электрическое поле:

$$\mathbf{E}_{\text{св}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_C \frac{\sigma'(\mathbf{r}_p) \hat{\mathbf{r}}_p dC}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|^2}. \quad (4)$$

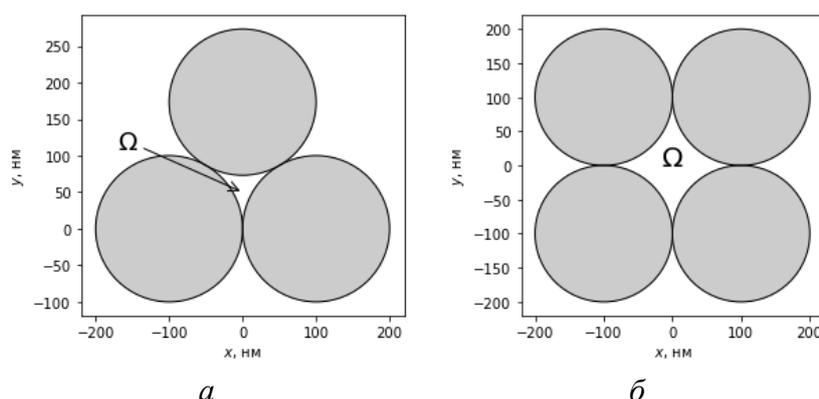
Здесь  $E_n = \mathbf{E}_{\text{сп}} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}_p)$  — нормальная составляющая вектора электрической поляризации,  $\mathbf{n}(\mathbf{r}_p)$  — нормаль к поверхности поры в точке с радиус-вектором  $\mathbf{r}_p$ ,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\mathbf{E}_{\text{св}}$  — напряженность электрического поля, индуцированного связанными зарядами,  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор точки внутри поры,  $\hat{\mathbf{r}}_p$  — единичный вектор от точки  $\mathbf{r}$  к точке  $\mathbf{r}_p$ ,  $C$  — контур, ограничивающий поперечное сечение поры.

Размеры пор в структуре кожи малы ( $20 \leq |\mathbf{r} - \mathbf{r}_p| \leq 5 \cdot 10^4$  нм), поэтому напряженность электрического поля в порах  $E_{\text{св}} = |\mathbf{E}_{\text{св}}|$  достигает значений  $10^9 - 10^{10}$  В/м [3], при которых возможен пробой пористого объема. Результатом пробоя является модификация внутренних поверхностей пор.

Для уточнения физической модели проведено исследование возможности возникновения пробоя межфибрилярных пор в коже с помощью математического моделирования.

## 2. Математическая модель пробоя межфибрилярных пор

Как указано выше, наименьшим стабильным элементом коллагена кожи является фибрилла диаметром от 50 до 500 нм. Результаты электронной микроскопии поперечного среза кожи крупного рогатого скота, приведенные в [2], показали, что поперечное сечение фибриллы близко к окружности, межфибрилярные поры могут быть представлены в виде криволинейных трех- и четырехугольников (рис. 1). Данное представление использовалось при математическом моделировании заряженных частиц в поре.



**Рисунок 1.** Геометрическая схема поперечного сечения пористого пространства  $\Omega$  между тремя (а) и четырьмя (б) фибриллами. Сечения фибрилл показаны серым цветом

Математическая модель реализована в виде программы на алгоритмическом языке Python. Численные расчеты показали, что электрическое поле, индуцированное связанными зарядами, сильно неоднородно. Непосредственно около внутренней поверхности  $E_{\text{св}}$  достигает значений более  $10^9 - 10^{10}$  В/м, внутри поры  $E_{\text{св}} \approx 0$ .

Энергия ионизации коллагена составляет 0,2 эВ, более того, коллаген может самоионизоваться [13]. При указанной напряженности электрического поля вследствие

туннельного эффекта [15] становится возможным процесс автоэлектронной эмиссии, что приводит к появлению в объеме поры свободных электронов.

Движение заряженных частиц в электрическом поле, индуцированном связанными зарядами на границе поры, описывается системой начальных задач Коши:

$$\frac{d\mathbf{v}_{i,e}}{dt} = \pm \frac{e\mathbf{E}_{cb}}{4\pi\epsilon_0 m_{i,e}}, \quad \mathbf{v}_{i,e}(0) = \mathbf{v}_{i,e}^0, \quad (5)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_{i,e}}{dt} = \mathbf{v}_{i,e}, \quad \mathbf{r}_{i,e}(0) = \mathbf{r}_{i,e}^0, \quad (6)$$

где  $\mathbf{v}_{i,e}$  — вектор скорости иона (индекс  $i$ ) или электрона (индекс  $e$ ),  $\mathbf{r}_{i,e}$  — радиус-вектор заряженной частицы,  $m_{i,e}$  — масса иона/электрона,  $t$  — время,  $\mathbf{r}_{i,e}^0$ ,  $\mathbf{v}_{i,e}^0$  — начальные положение и скорость заряженной частицы,  $e$  — элементарный электрический заряд, знак «+» соответствует иону, знак «-» электрону.

Энергия заряженных частиц при достижении ими внутренней поверхности поры определяется по формуле:

$$W_{i,e} = \frac{m_{i,e} |\mathbf{v}_{i,e}|^2}{2}. \quad (7)$$

Расчеты показали, что электрон ускоряется в неоднородном электрическом поле поры до энергии 6 эВ (рис. 2а). Энергия разрыва ковалентной связи атомов в макромолекуле коллагена составляет от 0,2 до 4,5 эВ. Под влиянием бомбардировки макромолекул коллагена электронами с энергией 5–6 эВ, вследствие возбуждения электронных состояний атомов, возможна электронно-стимулированная десорбция ионов, которая носит вероятностный характер, так как требует дополнительной диссоциации молекул [2; 7].

Десорбированный ион, в свою очередь, ускоряется в электрическом поле поры до энергий 8–9 эВ (рис. 2б), и при достижении противоположной поверхности может вызвать разрыв связей в макромолекуле коллагена, вторичную электронную эмиссию. Возникает каскад процессов вторичной эмиссии заряженных частиц, что приводит к модификации внутренней поверхности пор. Данный процесс протекает в импульсном режиме: начинается в момент, когда напряженность поля поляризации в фазе возрастания достигает некоторого критического значения  $E'_{sp}$ , и заканчивается в фазе уменьшения поля поляризации при достижении им критического значения  $E''_{sp}$ .

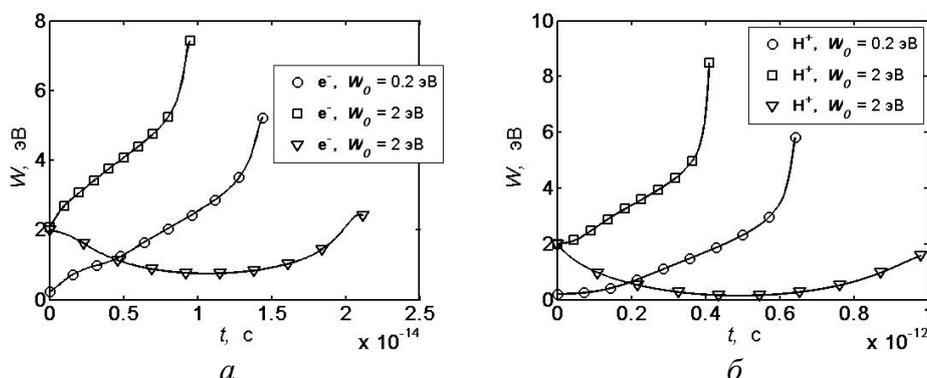


Рисунок 2. Энергия электронов (а) и ионов (б), эмитированных с поверхности поры при различной начальной энергии

В результате преобразования кинетической энергии ионов и энергии их рекомбинации в тепловую энергию приповерхностных атомов материала образца происходит разрыв внутри- и межмолекулярных связей, диссоциация молекул и ионизация возникающих при этом радикалов, то есть, внутренняя поверхность пор активируется. Данный эффект макроскопически регистрируется как изменение показателей структурных и физико-химических свойств: пористости, капиллярности, водопоглощения. То есть, происходит объемная обработка кожи.

Внешняя поверхность кожи, как указано выше, обрабатывается в результате передачи кинетической и потенциальной энергий ионов плазмы атомам поверхностного слоя материала. Наружная поверхность обрабатывается в результате бомбардировки коллагена низкоэнергетичными ионами (70–100 эВ) и за счет их рекомбинации с электронами, а внутренняя поверхность пор и капилляров модифицируется, преимущественно, в результате рекомбинации на ней заряженных частиц, которые возникают при частичных пробоях пористого объема (15,76 эВ для  $Ag^+$ ). Из рассмотренной математической модели следует, что механизм модификации внутренней поверхности пор и внешней поверхности кожи в принципе одинаков. Различие между двумя этими механизмами состоит в соотношении этих энергий между собой: на внешней поверхности преобладает передача кинетической энергии ионов, на внутренней поверхности — потенциальной.

Результат модификации, в соответствии с формулой (3) зависит от относительной диэлектрической проницаемости материала  $\epsilon_{обр}$ . Этот показатель зависит от вида кожи (КРС, овчина) и операции технологического процесса, предшествующей ВЧЕ-плазменной обработке. При проведении жидкостных операций выделки кож последние пропитываются различными составами, в результате чего  $\epsilon_{обр}$  изменяется. Поэтому ВЧЕ-плазменная обработка кожи на разных этапах выделки и отделки для разных видов кож может происходить в разных режимах.

### **3. Механизмы модификации кожи специального назначения ВЧЕ плазмой пониженного давления**

Исходя из изложенного, физический механизм модификации кожи специального назначения ВЧЕ-плазмой пониженного давления описывается следующим образом.

Кинетическая энергия ионов, бомбардирующих внешнюю и внутреннюю поверхность пор, как и потенциальная энергия, выделяющаяся при рекомбинации ионов на поверхности, воздействуют локально, производя разрыв межмолекулярных и внутримолекулярных связей. В результате в макромолекулах коллагена на внешней и внутренней поверхностях кожи возникают свободные связи, поверхности активируются, приобретают способность эффективнее вступать в химические реакции с реагентами, используемыми при выделке, а также с окружающей средой при выносе обработанных образцов из рабочей камеры.

Изменения энергии активации поверхности, разрыв меж- и макромолекулярных связей, могут повлиять на поверхностную и объемную структуру, физико-механические и физико-химические показатели свойств кожи: пористость, капиллярность, смачиваемость, прочностные показатели. Разрыв поперечных водородных связей и связей, образованных силами Ван-дер-Ваальса, конформации белковых макромолекул приводят к разделению волокон и увеличению количества пор, то есть происходит изменение структуры кожи.

ВЧЕ-плазменная обработка кожи с нанесенным покрытием или пропиткой специальными составами может приводить к следующим эффектам.

В случае покрытий ионная бомбардировка приводит к разбиению кластеров нанесенных частиц при дискретном их характере, таких как бактерицидные покрытия на основе наночастиц серебра. При этом покрытие становится более однородным. В результате кинетического удара иона частицы покрытия могут проникнуть внутрь порового объема, увеличивая тем самым адгезионную прочность и устойчивость к механическим воздействиям готового изделия.

Если покрытие является сплошным, то в процессе ВЧЕ-плазменной обработки в результате ионной бомбардировки может изменяться его структура, перераспределяться внутренние напряжения, ликвидироваться дефекты структуры покрытия, материал покрытия может проникать в поры, выходящие на поверхность образца. Разница в диэлектрической проницаемости покрытия и подложки кожи приводит к поляризации материалов на межфазной границе и взаимному притяжению. Все перечисленные эффекты приводят к увеличению показателя адгезионной прочности покрытия и устойчивости к механическим воздействиям.

Плазменная модификация кожи, пропитанной различными составами на разных этапах выделки кожи, а также специальными составами для придания защитных свойств изделиям, помимо указанной выше активации внешних и внутренних поверхностей, приводит к увеличению подвижности молекул пропитки и созданию более выгодных энергетически условий для возникновения прочной связи с коллагеном. Вследствие этого существенно увеличивается устойчивость к механическому воздействию на изделие.

### Заключение

Таким образом, математическое моделирование показало, что, вследствие поляризации кожи ВЧ электрическим полем, в порах индуцируется локальное электрическое поле, напряженностью  $10^9$ – $10^{10}$  В/м в непосредственной близости к стенкам пор. При таком значении напряженности электрического поля в порах возникает пробой за счет автоэлектронной эмиссии и электронно-стимулированной десорбции ионов. Гашение кинетической энергии ионов и рекомбинация ионов с электронами на внешней поверхности кожи и внутренних поверхностях пор, может приводить к разрыву межмолекулярных и внутримолекулярных связей коллагена кожи, перераспределению внутренних напряжений. Это означает, что обработка кожи специального назначения в ВЧЕ плазме пониженного давления может привести к интенсификации жидкостных процессов при выделке кожного полуфабриката и модификации показателей эксплуатационных свойств защитных изделий из кожи.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высоочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях: Теория и практика применения — Казань: Изд. Казанск. ун-та, 2000. 348 с.
2. Абдуллин И.Ш., Вознесенский Э.Ф., Желтухин В.С., Красина И.В. Моделирование микроструктуры кожевенного материала на стадиях производства и при ВЧЕ-плазменной обработке. — Казань: Изд-во Казан. нац. исслед. технол. ун-та, 2009. 228 с.
3. Моделирование механизма объемной обработки капиллярно-пористых материалов в высоочастотной плазме пониженного давления / В.С. Желтухин, Г.Н. Кулевцов, Г.Р. Рахматуллина, А.М. Сунгатуллин // Уч. зап. Казан. гос. ун-та, 2008. Т. 150. С. 106–112.

4. Войцень В.С. Воздействие низкотемпературной плазмы электромагнитного излучения на материалы / В.С. Войцень, С.К. Гужова, В.И. Титов — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 224 с.
5. Митчнер, М. Частично-ионизированные газы / М. Митчнер, И. Кругер. — М.: Мир, 1976. — 496 с.
6. Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А. Высокочастотный емкостный разряд: Физика. Техника эксперимента. Приложения: Учеб. Пособие: Для вузов. — М.: Изд-во Моск. физ.-техн. ин-та.; Наука. Физматлит. 1995. — 320 с.
7. Абдуллин И.Ш., Кудинов В.В., Шаехов М.Ф. Высокочастотный разряд пониженного давления в процессах обработки натуральной кожи // Материаловедение. — 2004. — № 6(87). — С. 52–56.
8. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров / Б.И. Сажин, А.М. Лобанов, О.М. Романовская и др. Под ред. Б.И. Сажина. — Л.: Химия. — 1977. 192 с.
9. Сканави Г.И. Физика диэлектриков. Область сильных полей. М: Физматгиз, 1958. 909 с.
10. Агеев В.Н. Десорбция, стимулированная электронными возбуждениями / В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Ю.А. Кузнецов. Успехи физических наук, 1989. — Том 158, вып. 3. — С. 389–420.

**Shestov Andrey Vladimirovich**

Moscow Automobile and Road Construction State Technical University, Moscow, Russia  
E-mail: av2018@mail.ru

## **Treatment of special-purpose genuine leather by low-pressure RF plasma: physical modification mechanism**

**Abstract.** Physical and mathematical models of volumetric processing of leather for special purposes in the plasma of a low-pressure RF discharge are presented. It is shown that latent electricity arise on the inner surfaces of the pores due to the polarization of the leather in an RF electric field created by the potential difference between the positively charged plasma layers on opposite sides of the sample. Latent electricity induce a local electric field in the pores, the intensity of which reaches  $10^9$ - $10^{10}$  V/m near the pores walls. The induced electric field causes a breakdown of the pore volume, which leads to the activation and modification of the inner surfaces of the pores. This means that during the treatment of leather for special purposes in a low-pressure RF-discharge, volumetric modification of the parameters of the properties of the skin can occur.

**Keywords:** leather for special purpose products; HF plasma; HF discharge; reduced pressure; surface modification; volumetric modification