

ЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВЧ-ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ НАТУРАЛЬНОГО КЕРАТИНСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА

Ключевые слова: шерсть, микроструктура, ВЧ плазма, модификация, прогнозирование, модель.

На основе экспериментальных и теоретических исследования модификации натуральных кератинсодержащих материалов в плазме высокочастотного разряда пониженного давления разработана эмпирическая модель зависимости деформаций микроструктур шерстяного волокна от параметров плазменного воздействия. В качестве входных параметров для расчета выбраны значения плотности ионного потока, энергии ионов плазмы и продолжительность обработки, расчетными параметрами являются толщина удаляемого слоя кутикулы и относительные деформации мезо- и микропор кортекса.

Keywords: wool, microstructure, RF-plasma, modification, forecasting, model.

On the basis of experimental and theoretical researches of modification of a natural keratin-containing materials in low temperature radio-frequency plasma the empirical model of dependence of deformations of microstructures of a woollen fibre from parameters of plasma influence is developed. As entrance parameters for calculation values of density of an ionic stream, energy of ions of plasma and duration processing are chosen, settlement parameters are a thickness of a deleted layer of cuticle and relative deformations meso- and a micropores of cortex.

Хорошо известно определяющее значение микроструктуры волокон натуральной шерсти в формировании комплекса технологических, потребительских и эксплуатационных свойств материалов на их основе. Состояние клеток кутикулы определяет показатели блеска, гигроскопичности, свойлачиваемости; микроструктура кортекса шерстяных волокон обуславливает гидрофильные свойства материала, его хемостойкость, механическую прочность.

На основе экспериментальных и теоретических исследований [1–2] показано, что модификация натуральных кератинсодержащих материалов в плазме высокочастотного разряда пониженного давления является эффективным методом регулирования их микроструктуры и формирования новых свойств. Физическая модель взаимодействия ВЧ плазмы со структурами кератина во многом идентична предложенной для коллагенсодержащего материала в работах [3–5] – внешняя поверхность модифицируется при ионной бомбардировке за счет кинетической энергии ионов плазмы и энергии их рекомбинации. Внутренняя поверхность пор модифицируется при горении несамостоятельных разрядов в структуре – благодаря чему реализуется эффект сквозной или объемной модификации. Основными параметрами плазменной обработки, ответственными за эффекты модификации являются кинетическая (Q_k) и потенциальная (Q_n) энергия ионов, плотность ионного тока (J_i) и продолжительность плазменного воздействия (τ). Перечень параметров ВЧ плазменной обработки, соответствующих установленным пяти эффективным режимам при модификации кератинсодержащего материала приведен в табл. 1.

При ВЧ плазменной модификации натурального кератинсодержащего материала имеется ряд особенностей. Поверхностное воздействие плазмы на шерстяное волокно приводит к травлению кутикулы, при этом низкоэнергетичный поток ионов слоя поло-

жительного заряда фокусируется в области микровыступов волокна, приводя к сглаживанию рельефа [6, 7]. Ионное травление приводит к фактическому удалению двух внешних слоев кутикулы – эпи- и экзокутикулы, что составляет 0,3–0,4 мкм или 30–40 % толщины клеток [6, 7]. При объемной модификации коркового слоя методом просвечивающей электронной микроскопии установлены структурные изменения кортикальных клеток, а именно, изменение внутриклеточных мезопор и межклеточных микропор, при этом существуют объективные предпосылки поддержания несамостоятельных разрядов в мезопорах и пробоя щелевидных микропор [8].

Таблица 1 – Параметры плазменной обработки при модификации натурального кератинсодержащего материала (энергия рекомбинации (Q_n) составляет для используемого аргона составляет 15,76 эВ)

Параметры разряда	Режим				
	I	II	III	IV	V
	$W_p = 1,2 \text{ кВт}, P = 13,3 \text{ Па}, G_{lr} = 0,04 \text{ г/с}, \tau = 3 \text{ мин}$	$W_p = 1,3 \text{ кВт}, P = 13,3 \text{ Па}, G_{lr} = 0,04 \text{ г/с}, \tau = 5 \text{ мин}$	$W_p = 1,6 \text{ кВт}, P = 13,3 \text{ Па}, G_{lr} = 0,04 \text{ г/с}, \tau = 5 \text{ мин}$	$W_p = 2,0 \text{ кВт}, P = 13,3 \text{ Па}, G_{lr} = 0,04 \text{ г/с}, \tau = 5 \text{ мин}$	$W_p = 2,5 \text{ кВт}, P = 13,3 \text{ Па}, G_{lr} = 0,04 \text{ г/с}, \tau = 20 \text{ мин}$
Кинетическая энергия ионов (Q_k), эВ	69	71	75	92	100
Плотность ионного тока (J_i), А/м ²	0,37	0,38	0,40	0,56	0,7
Время обработки (τ), с	180	300	300	300	1200

Наряду с изменениями микроструктуры волокон после ВЧ плазменной модификации методом рентгеноструктурного анализа установлено повышение надмолекулярной упорядоченности кератина. Очевидно НТП модификация структуры кератинсодержащего материала представляет собой комплексное воздействие на микроскопическом, субмикроскопическом и надмолекулярном уровнях [8].

Для разработки упрощенной аналитической модели влияния параметров плазменного воздействия на структуру кератинсодержащего материала область рассматриваемых структурных изменений ограничена микроструктурой. Модель ориентирована на прогноз изменений структуры при заданных параметрах исходных структур и НТП воздействия.

В качестве моделируемых параметров структуры выбраны размеры мезо- и микропор паракортекса и толщина кутикулы. Предложено соотнести динамические изменения данных параметров с входными параметрами плазменного воздействия. Изменения параметров структуры описывают изменения свойств материала, таких как гидрофильные и прочностные. Схематично динамические изменения микроструктуры волоса при модификации приведены на рис. 1.

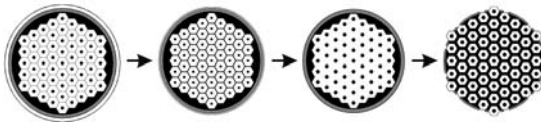


Рис. 1 - Схема последовательных изменений микроструктуры волоса при НТП модификации

В качестве прототипа выбрана модель микродеформаций коллагенсодержащего материала, описанная в работе [9]. По аналогии с прототипом предложено рассмотрение трех уровней структуры – макроскопический, клеточный и внутриклеточный. В отличие от прототипа не учитываются деформации макроэлемента (т.к. структура менее пластична), рассматривается удаление поверхностного слоя. Деформации клеток вызваны воздействием двух разнонаправленных распределенных нагрузок – со стороны межклеточных микропор (σ_2) и внутриклеточных мезопор (σ_1). Таким образом, достаточным в первом приближении является рассмотрение деформации одной клетки.

Процесс травление поверхности может быть выражен через относительную толщину удаленного слоя (ΔH_3), определяемой параметрами плотности энергии, поступающей на поверхность за период обработки (W) и предельной толщиной поверхностного слоя – толщиной кутикулы (H):

$$\Delta H_3 = \frac{W \cdot k_3}{H} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где k_3 – коэффициент пропорциональности. Выражение можно представить как:

$$W = \frac{(Q_k + Q_n) \cdot J_i \cdot \tau}{e}, \quad (2)$$

где Q_k – кинетическая энергия ионов; Q_n – потенциальная энергия рекомбинации; J_i – плотность ионного

потока; τ – продолжительность НТП обработки; e – заряд электрона (иона).

При рассмотрении случая деформации клетки предложено следующее выражение:

$$\varepsilon = E \cdot (\sigma_1 \cdot k_1 - \sigma_2 \cdot k_2), \quad (3)$$

где ε – относительная деформация клетки, E – коэффициент упругости; σ_1 – распределенная нагрузка на внутренней поверхности клетки (расширяющая); σ_2 – распределенная нагрузка на внешней поверхности клетки (сужающая); k_1 и k_2 – коэффициенты пропорциональности.

Нагрузки на области структуры σ_1 и σ_2 также могут быть представлены в виде функций от основных параметров плазменной обработки:

$$\sigma_1 = f_1(Q_k, Q_n, J_i, \tau) / S_1, \quad (4)$$

$$\sigma_2 = f_2(Q_k, Q_n, J_i, \tau) / S_2, \quad (5)$$

где S_1 и S_2 – площади внутренней и внешней поверхности клетки соответственно.

В упрощенном виде зависимости (4) и (5) можно представить в виде произведения:

$$\sigma_2 = \frac{Q_n \cdot J_i \cdot \tau \cdot k_2}{S_2}, \quad (6)$$

$$\sigma_1 = \frac{\left(Q_n \cdot k_2 + Q_k \cdot \frac{d_1}{l_{СПЗ}} \cdot k_1 \right) \cdot J_i \cdot \tau \cdot k_{1-2}}{S_1}, \quad (7)$$

d_1 – диаметр мезопоры; $l_{СПЗ}$ – толщина слоя положительного заряда ВЧ плазмы; k_1 , k_2 и k_{1-2} – коэффициенты пропорциональности.

На основе измерений, полученных по электронным микрофотографиям, и при численном моделировании процесса установлены следующие значения коэффициентов: $k_1 = 2,1012 \cdot 10^{-4}$; $k_2 = 0,0106$; $k_{1-2} = 0,0877$.

При пересчете модели для пяти основных режимов получены следующие значения структурных изменений материала (рис. 2, 3).

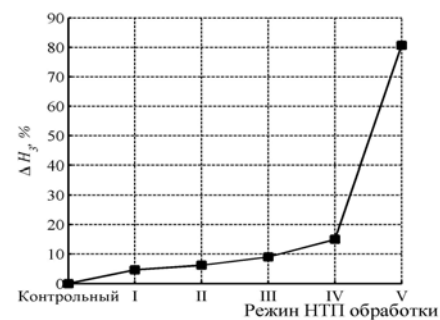


Рис. 2 - Расчетные значения относительной толщины удаленного слоя кутикулы

Для разделения параметров изменений меж- и внутриклеточных пространств кортекса на основе значений ε рассчитаны относительные изменения поперечных размеров микро- (ΔH_2) и мезопор (ΔH_1):

$$\Delta H_1 \approx \frac{d_k^2}{d_1^2} \cdot \varepsilon, \quad (8)$$

$$\Delta H_2 = \frac{(1-\varepsilon) \cdot d_k}{X_2}, \quad (9)$$

где d_k – диаметр кортикальной клетки, X_2 – межклеточное расстояние. Результаты расчета приведены в табл. 2.

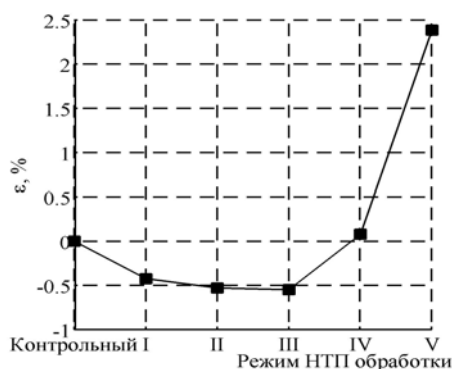


Рис. 3 – Расчетные значения относительной деформации кортикальной клетки

Таблица 2 – Расчетные значения относительных микродеформаций кератинсодержащего материала

Уровень структуры	Режим				
	I	II	III	IV	V
	$W_p = 1,2 \text{ кВт}, P = 13,3 \text{ Па}, G_{pr} = 0,04 \text{ г/с}, \tau = 3 \text{ мин}$	$W_p = 1,3 \text{ кВт}, P = 13,3 \text{ Па}, G_{pr} = 0,04 \text{ г/с}, \tau = 5 \text{ мин}$	$W_p = 1,6 \text{ кВт}, P = 13,3 \text{ Па}, G_{pr} = 0,04 \text{ г/с}, \tau = 5 \text{ мин}$	$W_p = 2,0 \text{ кВт}, P = 13,3 \text{ Па}, G_{pr} = 0,04 \text{ г/с}, \tau = 5 \text{ мин}$	$W_p = 2,5 \text{ кВт}, P = 13,3 \text{ Па}, G_{pr} = 0,04 \text{ г/с}, \tau = 20 \text{ мин}$
$\Delta H_1, \%$	-7,33	-8,26	-9,51	1,36	41,34
$\Delta H_2, \%$	70,36	81,43	91,26	-13,09	(-100)
$\Delta H_3, \%$	4,68	6,22	9,04	15,02	80,68

С учетом компонентов параметра плотности энергии (W) и нагрузок на элементы структуры (σ_1, σ_2) выражения (1), (8) и (9) принимают вид:

$$\Delta H_1 = 0,0106 \left[\frac{(Q_n + Q_k) \cdot \frac{d_1}{l_{сш}} \cdot 0,0198 \cdot J_i \cdot \tau \cdot 0,0877}{S_1} - \frac{Q_n \cdot J_i \cdot \tau}{S_2} \right] \cdot \frac{d_2^2}{d_1^2}, \quad (10)$$

$$\Delta H_2 = \left[1 - 0,0106 \cdot \left(\frac{(Q_n + Q_k) \cdot \frac{d_1}{l_{сш}} \cdot 0,0198 \cdot J_i \cdot \tau \cdot 0,0877}{S_1} - \frac{Q_n \cdot J_i \cdot \tau}{S_2} \right) \right] \cdot \frac{d_2}{X_2}, \quad (11)$$

$$\Delta H_3 = (Q_k + Q_n) \cdot J_i \cdot \tau \cdot 8,2972 \cdot 10^{-6} / d_3'. \quad (12)$$

Полученные эмпирические зависимости (10), (11), (12) позволяют прогнозировать структурные изменения натурального кератинсодержащего материала в процессе НТП обработки. Исходными данными для расчета являются сведения о размерах структурных элементов, их взаимной укладке в материале, а также параметрах НТП воздействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации

ской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по соглашению 14.В37.21.2061 от 14 ноября 2012г.

Литература

1. Джанбекова, Л.Р. Исследование влияния плазменной модификации на изменение структуры валяльно-войлочных материалов методом ЯМР-релаксометрии / Л.Р. Джанбекова, П.П. Суханов, Э.Ф. Вознесенский, И.Ш. Абдуллин, А.Ф. Дресвянников // Вестник Казанского технологического университета. – 2009, № 4. – С. 72–75.
2. Вознесенский, Э.Ф. Общие принципы модификации натуральных волокнистых материалов различного происхождения в плазме ВЧ-разряда пониженного давления / Э.Ф. Вознесенский, Р.Р. Хасаншин, И.В. Красина, И.Ш. Абдуллин, Р.Р. Сафин // Вестник Казанского технологического университета. – 2009, № 5. – С. 304–307.
3. Кулевцов, Г.Н. Влияние НТП на ультраструктуру и технологические свойства кожевенного полуфабриката / Г.Н. Кулевцов, И.Ш. Абдуллин, Э.Ф. Вознесенский, И.В. Красина, Л.Р. Джанбекова // Кожевенно-обувная промышленность. – 2008. – № 6. – С. 45.
4. Вознесенский, Э.Ф. Структурные изменения кожевенных материалов под воздействием высокочастотной плазмы пониженного давления / Э.Ф. Вознесенский, А.Ф. Дресвянников, И.В. Красина, Г.Н. Кулевцов // Вестник Казанского технологического университета. – 2005, № 2, Ч. 2. – С. 265–269.
5. Вознесенский, Э.Ф. Влияние плазменной обработки на качество проведения процессов выработки натуральной кожи / Э.Ф. Вознесенский, А.Ф. Дресвянников, А.М. Мухаметшин, И.В. Красина // Вестник Казанского технологического университета. – 2005, № 2, Ч. 2. – С. 269–273.
6. Абдуллин, И.Ш. Модификация поверхности волокон шерсти в низкотемпературной плазме ВЧ разряда/И.Ш. Абдуллин и др.//Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2010. – № 2. – С. 11–14.
7. Вознесенский, Э.Ф. Всплывание эффектов ВЧ-плазменной модификации волосяного покрова меха методом СЗМ-микроскопии / Э.Ф. Вознесенский, Ф.С. Шарифуллин, И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.В. Красина // Вестник Казанского технологического университета. – 2011, № 15. – С. 328–331.
8. Вознесенский, Э.Ф. Теоретические основы структурной модификации материалов кожевенно-меховой промышленности в плазме высокочастотного разряда пониженного давления / Э.Ф. Вознесенский, Ф.С. Шарифуллин, И.Ш. Абдуллин. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2011. – 364 с.
9. Абдуллин, И.Ш. Моделирование микроструктуры кожевенного материала на стадиях производства и при ВЧЕ-плазменной обработке / И.Ш. Абдуллин, Э.Ф. Вознесенский, В.С. Желтухин, И.В. Красина. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. – 228 с.

© И. Ш. Абдуллин – д-р техн. наук, проф., зав. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, abdullin_i@kstu.ru; Э. Ф. Вознесенский – д-р техн. наук, доц. той же кафедры; И. В. Красина – д-р техн. наук, зав. каф. технологии химических, натуральных волокон и изделий КНИТУ, irina_krasina@mail.ru; М. В. Геров – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. Ин-та металлургии и материаловедения им. Байкова РАН; М. А. Севостьянов – мл. науч. сотр. того же ин-та.