

И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин, И. Г. Шайхиев

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЧ-ПЛАЗМЫ
ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ С ЛЬНЯНОЙ КОСТРОЙ*Ключевые слова:* костра льна, ВЧ плазма, плазменная обработка, математическая модель, физическая модель.*Построены физическая и математическая модели модификации льняной костры высокочастотной плазмой пониженного давления. В результате моделирования установлен механизм повышения сорбционной способности пористо-волоконистых высокомолекулярных материалов типа костры.**Keywords:* flax awn, RF plasmas, plasma treatment, mathematical model, physical model.*Physical and mathematical models of low pressure radio-frequency plasma modifying of a linum awn surface are constructed. The mechanism of increase of sorption ability of porous-fibrous high-molecular materials like linum is established.*

Отход льноперерабатывающей промышленности – льняная костра рассматривается в качестве перспективного сорбционного материала (СМ). Льняная костра – разрушенная древесина стебля льна состоит из волокон длиной до 50 мм, шириной до 3 и толщиной до 0,3 мм, содержит целлюлозу (77,4%), гемицеллюлозу (16,2%), водорастворимые вещества (3,4%), смолы (19%), жиры и воск.

Проведенными ранее исследованиями [1-4] показано, что обработка льняной костры высокочастотной (ВЧ) плазмой пониженного давления в смеси аргона с пропаном приводит к увеличению гидрофобных характеристик и снижению водопоглощения [1,2], в среде аргона с воздухом – к повышению гидрофильности СМ [3,4].

Физико-механические и химические свойства поверхностных слоев природных биополимеров, входящих в состав костры, подвержены воздействию атмосферных, технологических факторов, и, как правило, отличаются от аналогичных свойств глубинных слоев материала. Это различие вызвано, главным образом, нескомпенсированными связями молекул, расположенных на поверхности и избытком их потенциальной энергии.

Результатом этого является то, что поверхность волоконистых материалов в обычных условиях всегда покрыта слоем адсорбированных газов, паров и др. При этом могут наблюдаться физическая адсорбция, хемосорбция, абсорбция. Адсорбция протекает на межфазной (сорбционной) поверхности сначала с образованием мономолекулярного слоя, а затем с образованием полимолекулярных слоев и далее капиллярного конденсата [5].

В поверхностном слое волоконистых материалов можно выделить следующие зоны: зону адсорбированных из окружающей среды молекул и атомов органических и неорганических веществ толщиной $1 \div 10^2$ нм; зону продуктов химического взаимодействия высокомолекулярного соединения с окружающей средой $10^{-3} \div 1$ мкм; граничную зону в материале в несколько межатомных расстояний, где кристаллическая и аморфная структуры полимера иные, чем в объеме.

Как показано в работах [1-4], физико-механические, физико-химические свойства при-

родных биополимеров изменяются при ВЧ плазменной модификации поверхности. Кроме химического состава, существенное влияние на физико-механические и физико-химические свойства материалов оказывает строение макромолекул и надмолекулярной структуры органических высокомолекулярных соединений их образующих [6].

Молекулы целлюлозы, входящие в состав костры имеют фибриллярную структуру. Макромолекулы в фибриллах целлюлозы расположены параллельно большой оси [7]. Взаимодействие макромолекул целлюлозы между собой определяется тремя основными категориями связей: перпендикулярно оси макромолекул в плоскости пирановых циклов действуют водородные связи (5-8 ккал/моль при расстоянии 2,67-2,75 Å), в 8-10 раз более прочные 1,4-глюкозидные ковалентные связи действуют вдоль оси макромолекул, а наименее прочные связи Ван-дер-Ваальса (2-3 ккал/моль при расстоянии от 2,75 до 6 Å) направлены перпендикулярно осям макромолекул между пирановыми циклами. Установлено, что в межмолекулярных связях преобладающую роль играют водородные, возникающие между гидроксильными группировками соседних молекул; также водородные связи образуются и внутри макромолекулы целлюлозы [8]. Для последней, как и для других биополимеров, характерна взаимосвязь "аморфных" и "кристаллических" микроучастков, "процент кристалличности" составляет около 40-70 %.

Надмолекулярные элементы (клеточные слои, фибриллы и т.д.) не образуют в волокне плотных поверхностей, они пронизаны большим числом пор и трещин (в пределах 31-41% для сухого волокна), через которые при большинстве гетерогенных реакций реагент диффундирует внутрь структуры. В некоторых случаях реакции локализуются на внешней поверхности волокон и тогда не наблюдается набухание целлюлозы. Натуральные целлюлозные волокна наравне с порами малого размера содержат небольшое количество больших пустот размером от 10 нм и более. Предполагается, что в натуральных целлюлозных волоконистых материалах имеются закрытые поры [8].

При плазменной обработке происходит взаимодействие материалов с активными и неактив-

ными частицами плазмы, имеющими высокую кинетическую и/или потенциальную энергию. Воздействие плазмы на материал осуществляется в результате ряда сложных, взаимосвязанных процессов энергетического, массового и зарядового обменов частиц плазмы с атомами обрабатываемого тела. Различают физическое и химическое взаимодействия частиц.

При *физическом взаимодействии* частицы обладают кинетической и потенциальной энергией, которая может превышать тепловую на несколько порядков величин. При соударении с поверхностью материала частицы передают избыточную энергию поверхностным атомам обрабатываемого материала. Результатом таких взаимодействий являются десорбция атомов и молекул с поверхности тела, распыление и испарение частиц материала, изменения структуры и фазового состояния.

При *химическом взаимодействии* активные частицы имеют высокую потенциальную энергию, определяемую наличием ненасыщенных химических связей. Взаимодействие таких частиц с обрабатываемым материалом ведет к формированию химических соединений.

В процессе обработки полностью разделить физическое и химическое взаимодействия, указать какой-либо один процесс, отвечающий за эффект плазменного воздействия, невозможно. Каждый из процессов несет в себе элементы другого. Результат обработки, как правило, обусловлен одновременным воздействием на материал различных факторов и определяется параметрами создаваемой плазмы. Однако в реальных процессах плазменной обработки можно выделить преимущественный механизм, определяющий эффективность их протекания.

Основной механизм взаимодействия и вид частиц, вносящих наиболее существенный вклад в модификацию поверхности, определяется в зависимости от свойств низкотемпературной плазмы и зарядового состояния поверхности обрабатываемого материала. Выделяют следующие разновидности физического взаимодействия [9]:

- бомбардировка материала ионами и нейтральными атомами и молекулами плазмообразующих газов;
- рекомбинация заряженных частиц;
- бомбардировка материала электронами плазмы;
- дезактивация возбужденных атомов инертного газа;
- воздействие теплового потока на материал;
- воздействие различных видов излучения.

Воздействие ВЧ плазмы пониженного давления на материалы имеет некоторые особенности, связанные с образованием у поверхности образцов слоев нескомпенсированного положительного заряда, которые рассмотрены ниже.

Известно, что любое тело, помещенное в плазму любого типа, заряжается отрицательно, а у его поверхности образуется двойной электрический (дебаевский) слой. Причиной образования дебаевского слоя является различия в массе и подвижности электронов и ионов [10]. При давлении газа $p = 13,3 - 133$ Па толщина двойного слоя $\lambda_D \approx (1-7) \cdot 10^{-5}$ м.

Плазма характеризуется квазинейтральным состоянием, в котором плотности положительно и отрицательно заряженных частиц в среднем за период в объеме плазмы равны. В ВЧ плазме пониженного давления электронный газ совершает осцилляционные колебания относительно малоподвижных ионов. В объеме плазмы это не приводит к нарушению ионизационного равновесия, так как уход из объема электронов в одном направлении компенсируется приходом такого же их количества с противоположной стороны. Однако у поверхностей, граничащих с плазмой - электродов, стенок разрядной камеры и образца, - квазинейтральность периодически нарушается, так уход электронов под действием электрического поля не компенсируется их приходом. В результате создается слой, называемый слоем положительного заряда (СПЗ) толщина которого при $p = 13,3 - 133$ Па составляет $h \approx (0,5 \dots 2) \cdot 10^{-3}$ м. Потенциал плазмы относительно диэлектрического образца при этом достигает 70-100 В [11].

Под действием электрического поля СПЗ ионы плазмы ускоряются и формируют поток, характеризуемый энергией ионов 70-100 эВ и плотностью ионного тока 0,3-1,5 А/м². Ионы бомбардируют поверхность частиц СМ, передавая свою кинетическую энергию и энергию рекомбинации (11,1-15,76 эВ в зависимости от вида используемого плазмообразующего газа) поверхностным молекулам и атомам материала.

В связи с небольшими размерами частиц костры, их плазменная обработка осуществляется навалом. Для определения возможности проникновения плазмы внутрь массива СМ проведена оценка характерных масштабов плазменных процессов в сопоставлении с характерными размерами свободного пространства между частицами СМ.

Массив обрабатываемого материала представляет собой крупнопористую систему сложения, с размерами свободного пространства между частицами СМ от $(5-60) \cdot 10^{-6}$ м до $(5-30) \cdot 10^{-3}$ м.

Характерными масштабами элементарных процессов в плазме являются длина свободного пробега частиц, дебаевский радиус и толщина СПЗ. В ВЧ плазме пониженного давления они составляют: длины свободного пробега электронов $\sim 10^{-3}$ м, ионов $\sim 10^{-5}$ м, дебаевский радиус $\approx (1-7) \cdot 10^{-5}$ м. Сопоставление этих размеров с размерами свободного пространства между частицами СМ показывает, что в массиве обрабатываемого материала возможно зажигание ВЧ разряда без положительного столба. Возникающие при этом электроны и ионы затем рекомбинируют на поверхности частиц СМ с выделением энергии, соответственно, 15,76 эВ, 11,1 эВ, или 13,6 эВ, в зависимости от вида бомбардирующего иона (аргон, водород или углерод).

При столкновении иона с поверхностью до 90 % полной энергии частицы превращается в тепловую энергию атомов тела, что ведет к разрыву межмолекулярных, в том числе и водородных связей, изменению структурных элементов макромолекулы полимера (целлюлозы, кератина), а также к конформационным изменениям, распылению раз-

рушенных фрагментов макромолекул.

Основными элементами полимерных цепей целлюлозы являются углерод и водород. Энергия ковалентной связи (C-C) равна 3,57 эВ, (C-H) – 4,37 эВ, (C=C) – 5,9 эВ, энергия межмолекулярных Ван-дер-Ваальсовых связей $8,3 \cdot 10^{-3}$ – $8,5 \cdot 10^{-2}$ эВ. Поэтому полной энергии ионов (кинетическая плюс потенциальная) достаточно для разрушения одного-двух десятков связей (C-C), (C=C), (C-H) и нескольких сотен существенно более слабых межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) связей, что может привести к модификации рельефа поверхности костры.

Однако, для того, чтобы изменения в поверхностном слое оказали заметный эффект на сорбционные свойства материалов, помимо энергии, необходима еще и определенная плотность воздействия. Плотность ионного тока на поверхности материалов в типичных режимах обработки ВЧ плазмой пониженного давления составляет $0,3$ – $1,5 \text{ А/м}^2$, что эквивалентно поступлению 6 – 10 ионов в секунду на площадку размером в $1 \times 1 \text{ нм}$. За время обработки $t=5$ мин на такой площадке образуется 1800-3000 поврежденных участков, что при равномерном потоке ионов приведет к равномерному же снятию 1-2 молекулярных слоев, и не сможет существенно изменить рельефность поверхности. Рельефная поверхность с высотой неровностей $0,2$ - $0,7 \text{ мкм}$ (см. рис. 1б) может быть создана только, если на нее попадает неравномерный поток ионов. Для исследования такой возможности создана математическая модель взаимодействия слабоинтенсивного потока низкоэнергетичных ионов с поверхностью костры.

При построении математической модели ограничиваемся рассмотрением следующих диапазонов режима обработки: частота электромагнитного поля $f = 13,56 \text{ МГц}$, давление плазмообразующего газа $p = 13,3$ - 133 Па , расход газа G до $0,6 \text{ г/с}$, мощность разряда $P_p = 0,5$ - 5 кВт . Как показано в работе [11], толщина СПЗ при этом составляет величину порядка $(3\text{-}7) \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Энергия, приобретаемая ионами в СПЗ при использовании разряда емкостного типа, достигает значений от 70 до 100 эВ, а плотность ионного тока на поверхность тела – в диапазоне от $0,3$ до $1,5 \text{ А/м}^2$.

Математической модели ВЧ плазмы пониженного давления в крупно-пористой системе в настоящее время нет, что связано с отсутствием экспериментальных данных о механизме зажигания и поддержании ВЧ разряда в этих условиях, а также о характеристиках такого разряда.

В качестве первого шага к построению такой модели рассмотрим взаимодействие ВЧ разряда с отдельной частицей СМ.

Оценки элементарных процессов в ВЧ разряде показывают, что расстояния между частицами СМ в различных направлениях сопоставимы как с дебаевским радиусом $r_D \leq 10^{-5} \text{ м}$, так и с толщиной СПЗ $h \approx (0,5 \dots 2) \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Рассмотрим наиболее общий случай, когда ион попадает на поверхность материала с границы двойного слоя. В дебаевском слое основные предположения гипотезы сплошности среды

не выполняются, поэтому необходимо рассматривать поток ионов вблизи поверхности частиц СМ как движение отдельных частиц.

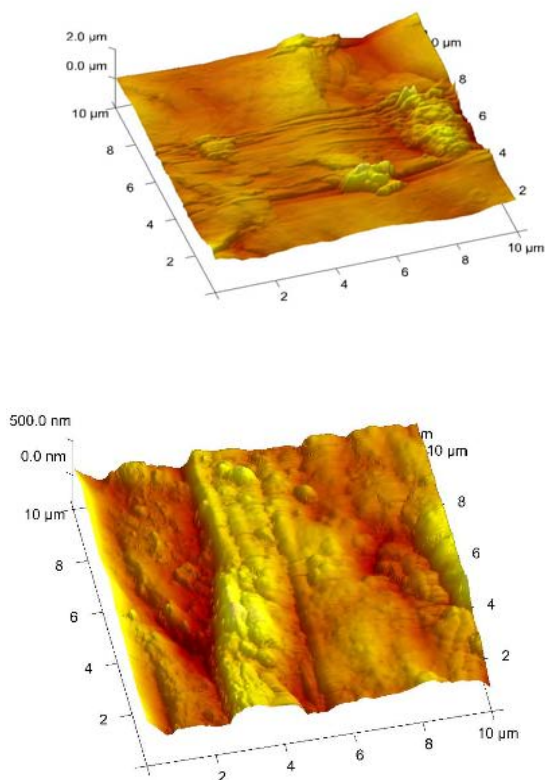


Рис. 1 - Микрофотографии поверхности: а) исходной костры, б) образца костры после обработки плазмой в гидрофобном режиме (увеличение 25000 раз)

При плотности ионного тока $j_i = 0,5 \dots 1,5 \text{ А/м}^2$ частота столкновений ионов с поверхностью составляет величину $\sim 10^6 \text{ с}^{-1}$, в то время как частота колебаний атомов твердого тела $\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Поэтому возмущения, внесенные бомбардирующим ионом в приповерхностный слой атомов тела, успевают релаксировать к моменту удара следующего иона. В связи с этим достаточно рассмотреть взаимодействие с поверхностью СМ отдельного иона.

В масштабе двойного слоя поверхность образца не является идеально плоской, ее профиль представляет собой совокупность микронеровностей с относительно малым шагом (см. рис. 1а). На рельефной поверхности плотность поверхностного заряда выше на вершинах микронеровностей. Поэтому, при приближении иона к поверхности его траектория может искривиться под влиянием неоднородности электрической напряженности. В результате этого ионный поток будет фокусироваться на вершине микронеровности, то есть локально интенсивность воздействия ионного потока возрастет в несколько раз. Это означает, что неравномерность обработки поверхности является следствием влияния рельефа поверхности на характеристики двойного слоя.

Предположим, что все неровности имеют одинаковую пирамидальную форму с закругленной вершиной, а потенциал вершины равен потенциалу заряда q_μ , помещенного в центр ее кривизны. Введем декартову систему координат с началом в центре кривизны вершины одной из неровностей так, что плоскость xOy проходит через центры кривизны остальных неровностей, а ось Oz направлена в сторону плазмы.

Толщина двойного слоя много меньше длины свободного пробега ионов. Поэтому движение иона при приближении к поверхности тела в бесстолкновительном приближении можно описать системой следующей задач:

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{e\mathbf{E}}{m}, \text{ при } t > 0; \mathbf{v}_i(0) = -u_{i0}\mathbf{i}_z, \quad (1)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \text{ при } t > 0; \mathbf{r}_i(0) = l_D\mathbf{i}_z, \quad (2)$$

где $\mathbf{E} = \mathbf{e}_m \mathbf{E}_m + \mathbf{E}_\mu$ - вектор напряженности электрического поля в окрестности частицы костры, представляющий собой суперпозицию высокочастотного поля плазмотрона $\mathbf{E}_\mu$ и поля зарядов на поверхности частицы $\mathbf{e}_m \mathbf{E}_m$, $\mathbf{E}_\mu$ - напряженность поля, созданного зарядом одной неровности, $\mathbf{E}_m = -\text{grad } j_m$, $\mathbf{v}_i$ - вектор скорости иона, v_{i0} - начальная скорость иона на границе двойного слоя, $\mathbf{r}_i$ - радиус-вектор текущего положения иона, x, y, z - текущие координаты иона, x_μ, y_μ - координаты вершины микронеровности в плоскости xOy , ρ_μ - расстояние до вершины микронеровности,

$$j_m(r) = \frac{q_\mu \exp(-\sqrt{2}r_m/l_D)}{4\pi e_0 r_m}, \quad (3)$$

$$r_m = \sqrt{(x - x_\mu)^2 + (y - y_\mu)^2 + z^2}. \quad (4)$$

Решение системы задач (1)-(4) позволяет найти траекторию иона и его энергию W_i в момент столкновения с поверхностью по формуле:

$$W_i = \frac{m_i v_i^2}{2}, \quad (5)$$

где $u_i = |\mathbf{v}_i|$.

В результате расчетов установлено, что в непосредственной близости к поверхности напряженность электрического поля, вычисленная по формулам (3) и (4), почти на порядок выше напряженности плоской поверхности.

В соответствии с искривлением силовых линий электрического поля в непосредственной близости к поверхности, ионный поток фокусируется на неоднородностях поверхностного электрического заряда (рис. 2). На этом рисунке центральная прямая линия соответствует траектории иона, попавшего в двойной слой над вершиной неровности, кривые линии - траектории ионов, попавших в слой между вершинами вблизи середины расстояния.

В диапазоне плотности ионного тока 0,5-25 А/м² и энергии ионов 30-100 эВ средняя плотность мощности, переносимая ионным потоком на поверхность тела, составляет 50-700 Вт/м². Чем больше степень концентрации ионного потока, тем больше эффект плазменного воздействия.

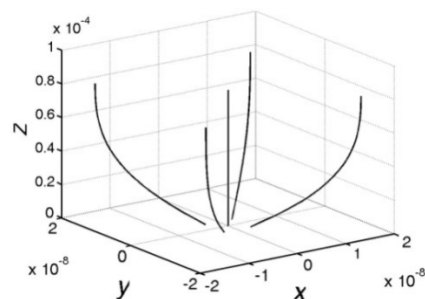


Рис. 2 - Траектории движения ионов в двойном электрическом слое вблизи заряженной шероховатой поверхности костры

Результаты расчетов показывают, что при обработке изделий в ВЧ плазме пониженного давления наибольшему воздействию подвергаются, в первую очередь, области с повышенной локальной плотностью поверхностного заряда, т.е. наиболее крупные микронеровности. При разрыве межмолекулярных связей в месте разрыва возникают заряженные активные центры, и в дальнейшем ионный поток концентрируется на них, увеличивая размеры дефекта. Перераспределение механических напряжений в поверхностном слое и изменение структуры молекул, лежащих на поверхности полимера, приводит к увеличению рельефности поверхности.

Таким образом, путем численного моделирования показано, при обработке СМ в ВЧ плазме пониженного давления реализуется режим избирательной обработки поверхности. Ионный поток фокусируется на дефектах поверхности и активных центрах. В результате выделения энергии рекомбинации происходит разрыв межмолекулярных и внутримолекулярных связей, что приводит к увеличению размеров этих дефектов и появлению новых активных центров. Дефекты растут в направлении, соответствующем волокнистой структуре поверхностного слоя.

Совместное действие двух факторов: увеличение рельефности поверхности и возникновение на ней активных центров приводит к увеличению сорбционной способности костры и кнопа, поверхность приобретает гидрофильные и лиофильные свойства.

Из изложенного следует, что в результате математического моделирования впервые научно обосновано применение ВЧ плазмы пониженного давления для повышения сорбционной способности пористых высокомолекулярных материалов.

Литература

1. Шайхиев И.Г. Влияние плазменной обработки льняной костры на удаление разливов девонской нефти с водной поверхности / И.Г.Шайхиев, Э.М.Хасаншина,

- С.В.Степанова, И.Ш.Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - № 8. – С. 165-171.
2. Шайхиев И.Г. Отходы переработки льна в качестве сорбентов нефтепродуктов. 3. Влияние высокочастотной низкотемпературной плазмы на нефтепоглощение и гидрофобность / И.Г.Шайхиев, Э.М.Хасаншина, С.В.Степанова, И.Ш.Абдуллин // Вестник Башкирского университета. – 2010. - № 3. – С. 610-614.
3. Шайхиев И.Г. Льняная костра и ее модификаты в качестве сорбционных материалов для удаления ионов хрома из водных объектов / И.Г.Шайхиев, И.Ш.Абдуллин // Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы безопасности в техносфере», Улан-Удэ, 2010. – С. 69-73.
4. Шайхиев И.Г. Использование отходов переработки шерсти, льна и их модификатов для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод / И.Г.Шайхиев, Г.Р.Нагимуллина, С.В.Фридланд, Э.М.Хасаншина // Тезисы доклада IV научной конференции «Промышленная экология и безопасность», Казань, 2009. – С.83-84.
5. Мураченко Н.Ф., Эриных П.П. Процессы сорбции, диффузии и набухания в древесных клеточных стенках : Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии.- Рига: Знание, 1972.- С. 243-346.
6. Каргин В.А.,Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. - М.: Химия, 1967. - 232 с.
7. Тарчевский М.А., Марченко Г.Н. Биосинтез и структура целлюлозы. - М.: Наука, 1985. – 265 с.
8. Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Шудинов Б.С. Физические основы взаимодействия древесины с водой. - Новосибирск : Наука, 1989. -203 с.
9. Митчнер М., Кругер Ч. Частично-ионизованные газы: Пер. с англ.- М.: Мир, 1976. – 496 с.
10. Гриневич В.И., Максимов А.И. Травление полимеров в низкотемпературной плазме :Сб. Применение низкотемпературной плазмы в химии. - М. - 1981. - С.135-168
11. Биберман Л.Я., Воробьев В.С., Якупов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. – М.: Наука, 1983. - 376 с.
12. И.Ш.Абдуллин, В.С.Желтухин, Н.Ф.Кашапов. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. - Казань: КГУ, 2000. - 348 с.

© **И. Ш. Абдуллин** – д.т.н., проф., проректор по научной работе, заведующий кафедрой ПНТБМ Казанского национального технологического университета; **В. С. Желтухин** – д.ф-м.н, проф., зав. каф. матстатистики К(П)ФУ; **И. Г. Шайхиев** – д.т.н., зав. каф. инженерной экологии КНИТУ, ildars@inbox.ru.