

В. С. Желтухин, Л. Р. Джанбекова, И. Ш. Абдуллин,  
А. Ф. Дресвянников

## О МЕХАНИЗМАХ МОДИФИКАЦИИ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВЧ-ПЛАЗМОЙ Пониженного Давления

*Ключевые слова: нетканые материалы, неравновесная низкотемпературная плазма пониженного давления, механизм модификации, волокно.*

*Представлены физическая и математическая модели взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления с неткаными материалами, показывающие, что в пространствах между волокнами создаются условия для электрического пробоя, приводящие к последующей модификации материалов.*

*Keywords: nonwoven materials, nonequilibrium low temperature plasma of the lowered pressure, updating mechanism, fiber.*

*Physical and mathematical models of interaction of nonequilibrium low-temperature plasma of the lowered pressure with the nonwoven fabrics, showing are presented that in spaces between fibers conditions for the electric breakdown, bringing to the subsequent modification of materials are created.*

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 ВЧ 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 несамостоятельного 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 электретыми 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.

## Литература

1. Панкова Е.А. Повышение конкурентоспособности отечественной меховой продукции за счет нанесения защитно-декоративных покрытий / Е.А. Панкова, В.А. Усенко, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. - №3, 2012. - 215-217.
2. Абдуллин И.Ш. Влияние потока высокочастотной плазмы пониженного давления на адгезионные свойства полимерных текстильных материалов / И.Ш.Абдуллин, Е.В. Кумпан, В.В. Хамматова // Вестник Казанского технологического университета. -№3, 2011 - С.78-81.
3. Джанбекова Л.Р. Моделирование взаимодействия высокочастотной плазмы пониженного давления с неткаными материалами / Л.Р.Джанбекова, В.С.Желтухин, А.М.Сидоров, И.А.Бородаев // Вестник Казанского технологического университета. №16, 2012. - С.22-25
4. Джанбекова Л.Р. Физическая модель взаимодействия коллагенсодержащих волокнистых материалов с низкотемпературной плазмой пониженного давления / Л.Р.Джанбекова // Вестник Казанского технологического университета. №4, 2009.- С.193-198.
5. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров / Б.И.Сажин, А.М. Лобанов, О.С. Романовская.– Л.: Химия, 1986. – 224 с.

---

© В. С. Желтухин - д.ф.-м.н., г.н.с. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, vzheltukhin@gmail.com; Л. Р. Джанбекова - д.т.н., зав. лаб. той же кафедры, ganbekova@yandex.ru; И. Ш. Абдуллин – д.т.н., проф., зав. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, tkim1@kstu.ru; А. Ф. Дресвянников – д.х.н., проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, nich140@kstu.ru.