

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

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЫ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ С КЕРАТИНСОДЕРЖАЩИМИ НЕТКАНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

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

Представлена физическая модель взаимодействия неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления с неткаными материалами на базе отходов кожевенно-мехового производства. Определены факторы, влияющие на изменение физических и эксплуатационных свойств нетканых материалов.

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

The physical model of the interaction of nonequilibrium low-temperature low-pressure plasma with non-woven materials based on waste leather and fur production. The factors affecting the change in the physical and performance properties of nonwovens.

Эффективным способом модификации различных материалов, в том числе кожи, меха, текстильных изделий, является обработка в неравновесной плазме высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления [1-3]. Воздействие плазмы позволяет придавать изделиям из кожевенно-меховых материалов гидрофильные или гидрофобные свойства, улучшать физико-химические свойства, технологические и эксплуатационные характеристики.

Широкий диапазон возможных видов модификации обеспечивается особенностями взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления с материалами. Плазма ВЧЕ разряда в диапазоне давлений $P = 13,3-133$ Па, мощностей разряда $P_d = 0,5-4$ кВт, расходов газа $G < 0,2$ г·с⁻¹, при частоте электромагнитного поля $f = 13,56$ МГц, характеризуется следующими параметрами: степень ионизации не более $10^{-6}-10^{-4}$, концентрация электронов $n_e \sim 10^{15}-10^{17}$ 1/м³, электронная температура $T_e = 3-4$ эВ, температура атомов и ионов в плазменном сгустке $T = 0,25 - 0,35$ эВ, в струе $T = 0,027 - 0,032$ эВ.

Физико-механические свойства, технические и эксплуатационные характеристики нетканых материалов, зависят от многих факторов, в том числе от физико-механических свойств их компонентов и прочности скрепления между собой. ВЧ плазменная обработка может привести к улучшению свойств нетканых материалов, если:

а) ВЧ плазма повлияет на изменение свойств всех компонентов нетканого материала, то есть будет иметь место эффект объемной обработки;

б) физико-механические свойства всех компонентов нетканого материала изменяются при воздействии плазмы в нужном направлении;

в) прочность соединения слоев компонентов нетканого материала в процессе плазменной обработки, как минимум, не ухудшается.

Нетканые материалы, полученные из отходов, образующихся в процессе получения кожевенного

или мехового полуфабриката, относятся к пористым системам сложения. Войлоки состоят из волокон шерсти, соединенных в процессе валяния за счет сцепления между собой кутикул шерстяного волокна. Войлок состоит из однородных материалов – волокон шерсти толщиной от 15 до 65 мкм длиной 15-20 мм. Расстояния между волокнами шерсти в войлоках – десятками и сотнями микрометров (рис. 1). Поэтому разработанная ранее теория ВЧ плазменной объемной модификации капиллярно-пористых кожевенно-меховых материалов [4] не может быть применена в данном случае.

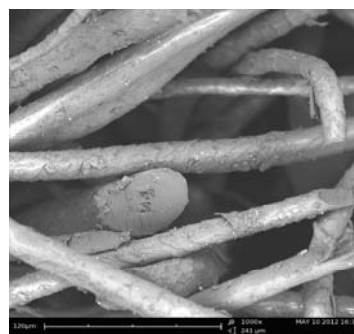


Рис. 1 - Микрофотографии поверхности волокон технического войлока (б), $\times 1000$

Согласно [4], механизм модификации поверхности волокнистых капиллярно-пористых материалов ВЧ плазмой пониженного давления заключается в следующем.

В процессе взаимодействия потока ВЧЕ плазмы пониженного давления с материалами на них оказывают воздействие ряд взаимосвязанных факторов: технологические параметры плазмы, взаимообмен энергетических частиц плазмы с атомами модифицируемых волокнистых компонентов, комплекс характеристик материалов, использованных в процессе изготовления этих материалов.

Любое тело, помещенное в плазму, заряжается отрицательно и приобретает относительно плазмы плавающий потенциал V_f ,

$$V_f = - \frac{kT_e}{2e} \ln \frac{M}{m_e} \quad (1)$$

Здесь k - постоянная Больцмана, e - элементарный заряд, M , m_e - масса атома и электрона, $\gamma \approx 2,3$ - постоянная [5]. В результате зарядки образца у его поверхности образца создается двойной электрический (дебаевский) слой, толщина которого оценивается величиной дебаевского радиуса экранирования

$$l_D = \frac{1}{\sqrt{\frac{4\pi e^2 n_e}{kT_e}}}, \text{ м.} \quad (2)$$

Отрицательный плавающий потенциал создает потенциальный барьер, преодолеть который могут только электроны, кинетическая энергия которых $\bar{e}_e > |V_f|$ эВ. Причиной возникновения

отрицательного заряда образца, и, соответственно, плавающего потенциала, является большая подвижность электронов, по сравнению с ионами [6]. То есть, по сути, плавающий потенциал является электростатическим потенциалом.

В ВЧЕ плазме электроны колеблются относительно малоподвижных ионов с амплитудой $A = m_e E_a / w$, где m_e - подвижность электронов, E_a - амплитуда электрической напряженности ВЧ поля, W - круговая частота поля. В центре разряда уход электронов из одной области компенсируется приходом их из соседней; в то время как возле электродов и у поверхности образца такой компенсации нет. Вследствие этого возле электродов и образца образуется слой положительного заряда (СПЗ), в котором в течение части периода колебаний электромагнитного поля имеет место квазинейтральность, в течение остальной части периода - электроны практически отсутствуют [4].

Процессы зарядки и разрядки этих 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, то с другой стороны, так что СПЗ с разных сторон образца пульсируют в противофазе друг с другом [5]. В момент, когда электронное облако максимально сближается с одной стороной образца, и поток электронов на нее максимален, с противоположной стороны образца квазинейтральная плазма «отступает» от него на максимальное расстояние; при этом поток электронов из плазмы на поверхность минимален, а поток электронов, эмитированных с поверхности, наоборот максимален.

Положительные ионы плазмо-образующего газа ускоряются в СПЗ до энергий 70-100 эВ и рекомбинируют на ней с выделением энергии

рекомбинации (15,76 эВ в плазме аргона). Это является причиной модификации поверхностей высокомолекулярных материалов: очистки и активации, разрыва межмолекулярных связей, конформационных изменений макромолекул, что ведет к изменению их физико-химических свойств, и, в конечном итоге, к модификации технологических и эксплуатационных характеристик, связанных с поверхностными свойствами материала.

Взаимодействие ВЧ плазмы пониженного давления с натуральными полимерами приводит к инъекции зарядов (ионов, электронов и дырок) в поверхностные слои и их локализации на глубоких ловушках. Поверхностные ловушки создаются химически активными примесями на поверхности образца, специфическими поверхностными дефектами, вызванными процессами окисления, разорванными цепными связями, адсорбированными молекулами, а также различиями в ближнем порядке расположения молекул на поверхности и в объеме. В объеме полимера ловушки образуются на аномалиях структуры, таких как примеси, дефекты мономерных единиц, а также нерегулярности полимерной цепи и несовершенство кристаллитов.

В результате поляризации на поверхностях волокон шерсти, внутренних поверхностях пор и капилляров, создается связанный электрический заряд, причем противоположные стороны газовых прослоек приобретают разные знаки. Эти заряды создаются в результате ориентации полярных боковых звеньев, представляющих собой остатки аминокислот, диссоциирующих как основания (лизин, оксализин, аргинин, гистидин) и как кислоты (глутаминовая и аспарагиновая).

Таким образом, с точки зрения электрофизических свойств войлок представляют собой систему заряженных капиллярно-пористых макрочастиц со сложным пространственно-неоднородным распределением зарядов. Электростатический потенциал образца зависит как от распределения заряда Q , так и от геометрии поверхности. Как указано выше, плавающий потенциал образца создается его зарядом, но зависит от свойств плазмы. Поэтому простой аналитической зависимости заряда образца от плавающего потенциала нет, особенно в случае образцов со сложной формой поверхности, к которым относятся нетканые материалы.

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 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. Джанбекова Л.Р. Методы модификации нетканых материалов на базе целлюлозосодержащих волокон // Л.Р.Джанбекова // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №5. – С.284-287.
2. Джанбекова Л.Р. Особенности процесса плазменной модификации валяльно-войлочных материалов / Л.Р. Джанбекова, П.П. Суханов, Э.Ф.Вознесенский, А.Ф.Дресвянников // Вестник Казанского технологического университета. №3, 2012. – 215-217.
3. Рахматуллина Г.Р. Влияние плазменной обработки на физические, химические свойства и макроструктуру кожи из шкур КРС / Г.Р.Рахматуллина, И.Ш.Абдуллин, Г.З.Гыйлметдинова // Вестник Восточно-Сибирского государственного технологического университета. – 2010. 10.– С.59-62.
4. Абдуллин И. Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Н.Ф. Кашапов. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2000. – 348 с.
5. Райзер Ю.П. Физика газового разряда: учеб. руководство / Ю.П. Райзер. – М.: Наука, 1987. – 592 с.
6. Митчнер М. Частично-ионизованные газы / М. Митчнер, Ч. Кругер. – М.: Мир, 1976. – 496 с.

© **Л. Р. Джанбекова** - д.т.н., зав. лаб. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, ganbekova@yandex.ru; **В. С. Желтухин** - д.ф.-м.н., г.н.с. той же кафедры, vzheltukhin@gmail.com; **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.