

Введение Одним из эффективных способов модификации различных материалов, в том числе кожи, меха и тканей, является обработка в неравновесной плазме высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления [1].

Воздействие плазмы позволяет придавать изделиям из кожевенно-меховых материалов гидрофильные или гидрофобные свойства, улучшать прочностные, технологические и эксплуатационные характеристики. Широкий диапазон возможных видов модификации обеспечивается особенностями взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления с поверхностью твердых тел. Плазма ВЧЕ разряда в диапазоне давлений $P = 13,3\text{-}133$ Па, мощностей разряда $P_d = 0,5\text{-}4$ кВт, расходов газа $G_{0,2} \text{ г}\cdot\text{с}^{-1}$, при частоте электромагнитного поля $f=13.56$ МГц, характеризуется следующими параметрами: степень ионизации не более $10^{-7}\text{-}10^{-4}$, концентрация электронов $n_e \sim 10^{15}\text{-}10^{17}$ $1/\text{м}^3$, электронная температура $T_e=3\text{-}4$ эВ, температура атомов и ионов в плазменном сгустке $T=0,25 - 0,35$ эВ, в плазменной струе $T=0,027 - 0,032$ эВ. Нетканые материалы (войлоки, обувные картоны) изготавливаются из отходов текстильного и кожевенно-мехового производства. Структура нетканых материалов является более сложной, чем структура кожи, меха и тканей, так как на многоуровневую волокнисто-пористую структуру последних накладывается еще один структурный уровень – материала в целом. Рассматриваемые в исследовании материалы относятся к пористым системам сложения, составленным из капиллярно-пористых материалов. Обувные картоны состоят из отдельных кусочков кожи и бумаги, склеенных между собой полимерным клеем. Войлоки состоят из волокон шерсти, соединенных в процессе валяния за счет сцепления между собой кутикул шерстяного волокна. Расстояния между отдельными элементами в макроструктуре нетканых материалов составляют от нескольких микрометров в картоне до нескольких сотен микрометров в войлоке (рис. 1). В связи с этим необходимо уточнение и корректировка физической модели взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления с материалами. Рис. 1 – Микрофотографии а) поверхности волокон технического войлока ($\times 1000$), б) поверхности картона марки МП ($\times 1000$) Физическая модель взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления с материалами сплошной структуры Механизм модификации поверхности изделий сплошной структуры ВЧ плазмой пониженного давления заключается в том, что любое тело, помещенное в плазму, заряжается отрицательно и приобретает относительно плазмы плавающий потенциал $V_f = - (kT_e/2e) \ln(M/(\gamma m_e))^{1/2}$ (1) Здесь k постоянная Больцмана, e - элементарный заряд, M , m_e - масса атома и электрона, $\gamma \approx 2,3$ - постоянная [2]. Причиной возникновения отрицательного заряда, и, следовательно, приобретения телом плавающего потенциала, является большая подвижность электронов, по сравнению с ионами [3]. Отрицательный плавающий потенциал создает потенциальный барьер, преодолеть который могут только электроны, энергия которых $\epsilon e > e|V_f|$ эВ. В результате у поверхности образца создается двойной

электрический (дебаевский) слой, толщина которого оценивается величиной дебаевского радиуса экранирования (m) $\lambda_D = (\epsilon_0 k T e / (n e e^2))^{1/2}$. (2) В ВЧ плазме электроны колеблются относительно малоподвижных ионов с амплитудой $A = \mu_e E_a / \omega$, где μ_e подвижность электронов, E_a амплитуда электрической напряженности ВЧ поля, ω - круговая частота поля. В центре разряда уход электронов из одной его области компенсируется приходом их из соседней; около 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. Положительные ионы плазмообразующего 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 молекул, изменения их физико-химических свойств, и, в конечном итоге, технологических и эксплуатационных характеристик. В соответствии с этой моделью, основными факторами воздействия ВЧ плазмы пониженного давления на материалы являются плотность ионного тока j_i на поверхность образца и энергия ионов W_i . Они зависят от концентрации n_e и энергии ϵ_e электронов в плазме. От этих же параметров зависит постоянный положительный потенциал плазмы относительно электродов V_p [2]. Так как образец материала в плазме находится под плавающим потенциалом, то полный потенциал образца $V_p = V_f + V_{sh}$, где V_{sh} - потенциал СПЗ. Рекомбинация ионов может произойти только на поверхности, заряженной отрицательным зарядом. В связи с тем, что войлок и картон являются пористыми системами сложения, возникает вопрос о глубине проникновения заряженных частиц внутрь материала. В связи с этим разработана математическая модель процесса взаимодействия нетканых материалов с ВЧ плазмой пониженного давления. Математическая модель взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления с пористыми материалами Плавающий потенциал, так же как и потенциал СПЗ, зависят только от характеристик плазмы в окрестности образца. Поэтому, казалось бы, режимы обработки образцов из одного и того же материала, но разной геометрической формы, должны быть одинаковыми, чего в действительности не наблюдается. Несомненно, что геометрическая форма и структура поверхности влияют на режимы обработки. Одним из механизмов такого влияния является величина и распределение электрического заряда на поверхности образца, создающего потенциальный барьер, который, по сути, равен плавающему потенциалу. Электростатический потенциал зависит и от заряда Q образца, и от геометрии поверхности. Простой аналитической зависимости потенциала образца от его заряда нет, особенно в случае образца со сложной формой поверхности, к

которым, в частности, относится войлок. В связи с этим, проведено теоретическое исследование электрического заряда, приобретаемого образцами картона и войлока материала в процессе ВЧЕ плазменной обработки.

Поверхность картона, в сравнении с поверхностью войлока, можно считать «почти гладкой» (рис. 1). Кусочки материала в картоне расположены близко друг к другу, промежутки между ними составляют не более 1 мкм. Можно предполагать, что практически все заряженные частицы, поступающие в процессе плазменной обработки на поверхность образца картона, распределяются на его геометрической поверхности. Волокна шерсти в войлоке расположены хаотично, промежутки между ними достигают ~101-102 мкм. Геометрической поверхности как таковой нет; за нее можно условно принять поверхность, огибающую наиболее выступающие части волокон. Очевидно, что заряженные частицы, поступающие из плазмы, распределяются по глубине войлока. Вследствие «затенения» поля зарядов, расположенных в глубине войлочного материала, напряженность электростатического поля зарядов, распределенных по поверхности картона, будет больше напряженности электростатического поля, создаваемого зарядом войлочного образца, при одинаковых зарядах и размерах обоих образцов. Поэтому для исследования процесса зарядки войлока в ВЧ плазме пониженного давления создана вероятностная модель образца войлочного материала на основе метода Монте-Карло. При моделировании заряженной поверхности картона предполагалось, что элементарные заряды расположены в вершинах равносторонних треугольников со стороной a , где S - площадь треугольника, зависящая от количества распределенного заряда. При моделировании в первом приближении заряженных слоев войлока рассматривалась система параллельных равноотстоящих друг от друга на толщину ворса заряженных плоскостей, на каждой из которых распределено определенное количество отрицательного заряда, полученное из данных предыдущего численного эксперимента. Плавающий потенциал определялся как энергия электрона, при которой он достигает поверхности. Образец войлочного материала размером 100×100 мкм² моделировался системой слоев толщиной, равной диаметру шерстяного волокна d . Толщина всего образца бралась равной $50 d$. С помощью генератора случайных чисел для каждого слоя задавалось случайное число волокон, и случайная длина каждого волокна. Таким образом, вероятностная модель образца войлочного материала представляет собой последовательность векторов $(N_k, l_1, \dots, l_{N_k})$, где N_k - число волокон в k -м слое, $l_i, i=1, \dots, N_k$ - длина i -го волокна в слое, k - количество слоев. Затем моделировался процесс зарядки образца равномерно поступающим потоком электронов в момент зажигания разряда. Для каждого электрона определялась вероятность p попадания его на поверхность волокна в k -м слое как отношение площади сечения волокон в слое к площади образца. С помощью генератора равномерно распределенных

случайных чисел находилось случайное число x . Неравенство x

$0, \dots re(0)=re_0$ (3) $dre/dt = ve$, $t>0$, $\dots ve(0)=ve_0$ (4) где m_e – масса электрона, ve – его скорость, re – радиус-вектор положения электрона, ve_0 , re_0 – начальные значения скорости и радиус-вектора электрона, E – напряженность электрического поля в двойном слое, которое рассчитывалось как суперпозиция всех зарядов, распределенных по поверхности образца. Рис. 3 – Траектория электрона с кинетической энергией 18,9 эВ в двойном слое у поверхности войлока (а) и картона (б). Начальная точка траекторий – в правом верхнем углу. Установлено, что при одинаковом плавающем потенциале, заряд образца войлочного материала на 40-50% больше заряда образца картона (рис. 3). Причиной этого является экранировка зарядов, распределенных по глубине материала. Поэтому для достижения максимального эффекта ВЧЕ плазменной обработки войлоку с меньшей плотностью волокон должен устанавливаться режим с большей плотностью ионного тока на поверхность. Как показывают результаты экспериментальных исследований [4, 5], физико-механические свойства нетканых материалов при воздействии ВЧЕ плазмы пониженного давления, изменяются не только в поверхностном слое, но в объеме всего образца. Причина этого заключается в следующем. Толщина СПЗ возле образца в ВЧЕ плазме пониженного давления осциллирует в соответствии с колебаниями напряженности электрического поля. При этом толщины СПЗ на противоположных сторонах образца изменяются в противофазе друг с другом. Соответственно, в противофазе изменяются и потенциалы противоположных сторон образца. Следовательно внутри капиллярно-пористых образцов войлока и картона создается переменное электрическое поле, амплитуда напряженности которого оценивается величиной $\sim 10^5$ В/м. Основные полимеры в составе обувных картонов и войлока – коллаген и целлюлоза, – имеют очень малую энергию ионизации, всего около 0,2 эВ. Напряженности переменного электрического поля внутри образца достаточно для эмиссии заряженных частиц с внутренних поверхностей этих материалов. В результате этого во внутреннем объеме войлока и картонов возникает пробой с образованием заряженных частиц. При рекомбинации этих частиц на выделяется энергия 12,1-20,2 эВ, которая передается поверхностным молекулам полимеров, что и приводит к объемной модификации нетканых материалов. 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 блоками кожи и бумаги в 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 их физических, механических, эксплуатационных свойств.