

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_p) 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 положительного 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_p) составляет для используемого аргона составляет 15,76 эВ)

Параметры разряда	Режим I	II	III	IV	V
W_p	1,2 кВт	1,3 кВт	1,6 кВт	2,0 кВт	2,5 кВт
P	13,3 Па	13,3 Па	13,3 Па	13,3 Па	13,3 Па
G_{Ar}	0,04 г/с	0,04 г/с	0,04 г/с	0,04 г/с	0,04 г/с
τ	3 мин	5 мин	5 мин	5 мин	20 мин
Кинетическая энергия ионов (Q_k), эВ	69	71	75	92	100
Плотность					

ионного тока (J_i), А/м² 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 паракортеса 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 травления 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): , (1) где k_3 - коэффициент пропорциональности. Выражение можно представить как: , (2) где Q_k - кинетическая энергия ионов; Q_p - потенциальная энергия рекомбинации; J_i - плотность ионного потока; τ - продолжительность НТП обработки; e - заряд электрона (иона). При рассмотрении случая деформации клетки предложено следующее выражение: , (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: ,

(4) , (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: , (6) , (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: ; ; . 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): , (8) , (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 кВт	1,3 кВт	1,6 кВт	2,0 кВт	2,5 кВт
P	13,3 Па	13,3 Па	13,3 Па	13,3 Па	13,3 Па
GAr	0,04 г/с	0,04 г/с	0,04 г/с	0,04 г/с	0,04 г/с
τ	3 мин	5 мин	5 мин	5 мин	20 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: (10) (11) (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.