

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 волокнистых 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 волокнистых 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 природных 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 волокнистых материалах имеются закрытые поры [8]. При плазменной обработке происходит взаимодействие материалов с активными и неактивными 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. Основным механизмом 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  $h \approx (0,5...2) \cdot 10^{-3}$  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/м<sup>2</sup>. 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 ~

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 разрушенных фрагментов макромолекул. Основными элементами полимерных цепей целлюлозы являются углерод и водород. Энергия ковалентной связи (С-С) равна 3,57 эВ, (С-Н) – 4,37 эВ, (С=С) – 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 (С-С), (С=С), (С-Н) 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 А/м<sup>2</sup>, что эквивалентно поступлению 6–10 ионов в секунду на площадку размером в 1х1 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 мкм (см. рис. 16) 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  $f = 13,56$  МГц, давление плазмообразующего газа  $p = 13,3-133$  Па, расход газа  $G$  до 0,6 г/с, мощность разряда  $P_p = 0,5-5$  кВт. Как показано в работе [11], толщина СПЗ при этом составляет величину порядка  $(3-7) \cdot 10^{-3}$  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 А/м<sup>2</sup>. 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  $r_D$  10–5 м, так и с толщиной СПЗ  $h \approx (0,5 \dots 2) \cdot 10^{-3}$  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  $j_i = 0,5 \dots 1,5$  А/м<sup>2</sup> частота столкновений ионов с поверхностью составляет величину  $\sim 10^6$  с<sup>-1</sup>, в то время как частота колебаний атомов твердого тела  $\sim 10^{13}$  с<sup>-1</sup>. 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  $q_m$ , 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: , при ; , (1) , при ; , (2) где вектор напряженности электрического поля в окрестности частицы костры, представляющий собой суперпозицию высокочастотного поля плазмотрона и поля зарядов на поверхности частицы ,  $E_m$  напряженность поля, созданного зарядом одной неровности, ,  $v_i$  вектор скорости иона,  $v_{i0}$  начальная скорость

иона на границе двойного слоя,  $r_i$  радиус-вектор текущего положения иона,  $x, y, z$  текущие координаты иона,  $x_c, y_c$  координаты вершины микронеровности в плоскости  $xOy$ ,  $r_c$  расстояние до вершины микронеровности,  $\rho, \sigma$ . (3) (4) Решение системы задач (1)-(4) позволяет найти траекторию иона и его энергию  $W_i$  в момент столкновения с поверхностью по формуле:  $W_i = \frac{1}{2} m v_i^2$ , (5) где  $v_i = |v_i|$ . 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/м<sup>2</sup> и энергии ионов 30-100 эВ средняя плотность мощности, переносимая ионным потоком на поверхность тела, составляет 50-700 Вт/м<sup>2</sup>. 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.