

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  $Pd = 0,5-4$  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  $10^{-6}-10^{-4}$ , концентрация электронов  $n_e \sim 10^{15}-10^{17} \text{ 1/м}^3$ , электронная температура  $T_e=3-4$  эВ, температура атомов и ионов в плазменной 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 от 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  $V_f$ , (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,  $\lambda_D$ . (2) Отрицательный плавающий потенциал создает потенциальный барьер, преодолеть который могут только электроны, кинетическая энергия которых  $\sim eV_f$ . 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 ВЧ плазме электроны колеблются относительно малоподвижных ионов с амплитудой  $\lambda_D$ , где  $\mu_e$  – подвижность электронов,  $E_a$  – амплитуда электрической напряженности ВЧ поля,  $\omega$  – 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 инжекции 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.