

УДК 621.382:677.044

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Г.Захаров, А.И.Максимов

На основе результатов собственных исследований и литературных данных проанализированы направления технологических применений плазмы низкого давления и плазменно-растворных систем атмосферного давления. Показана перспективность второго варианта, связанная с возможностями регулирования избирательности процессов, протекающих в растворах, и большей простотой их совмещения с традиционными технологиями.

Около 35 лет в г. Иванове ведутся исследования неравновесной низкотемпературной плазмы и плазмохимических процессов. В 1986 г. в Ивановском НИЭКМИ была разработана и изготовлена первая промышленная плазмохимическая установка для обработки тканей УПХ-140. Эта четырехкотловая система предполагала возможность прямого плазменного модифицирования ткани или «пришивки» на ее поверхность подходящих мономеров после предварительного плазменного активирования. Позже были разработаны более совершенные модели реакторов. Однокотловый реактор КПР-180, приспособленный для работы в реальных технологических линиях, нашел применение для обработки шерстяных тканей в г. Павлов Посад. Такой реактор, а также построенный по его образцу реактор на ширину ткани 270 см используются на текстильных предприятиях в Италии и других европейских странах. Реактор, отличающийся от перечисленных выше вертикальной компоновкой, был изготовлен на костромском заводе красильно-отделочного оборудования. Конструкции всех указанных реакторов позволяют обрабатывать не только ткани, но и другие рулонные материалы, например, полимерные пленки.

Что же можно получить в результате плазменной обработки полимерных материалов? Действие активной плазмы вызывает химические реакции в поверхностном слое полимера и, тем самым, целый комплекс физико-химических и связанных с ними технологических эффектов. Если исключить не очень часто встречающееся разрушение макромолекулы под действием прямой ионной бомбардировки, то начало всем эффектам модифицирования дают изменения химического состава поверхностного слоя полимера в результате образования новых функциональных групп. Вторичные химические процессы с участием этих (активных) групп приводят к выделению газообразных продуктов. Начинается деструкция макромолекулы, а так как при этом в качестве промежуточных продуктов

образуются и макрорадикалы, параллельно идет сшивка макромолекул, в том числе - с образованием мостиков между цепями. Итак, вслед за образованием новых функциональных групп, что само по себе уже дает технологические эффекты, развиваются:

- деструкция макромолекул («травление»), влияющая на микроструктуру поверхности;
- сшивка цепей.

Все эти процессы приводят к возникновению измененного (модифицированного) слоя толщиной, как правило, не более микрометра. Модифицированный слой прежде всего имеет иную, чем у исходного материала, поверхностную энергию. С изменением поверхностной энергии связана большая часть технологических эффектов, достигаемых плазменной обработкой полимеров. Кроме того, изменяются химические и физико-химические свойства этого тонкого слоя, что также во многих случаях оказывается практически полезным. Схема, иллюстрирующая технологические и потребительские эффекты, достигаемые плазменной обработкой полимерных материалов, показана на рис. 1. На этой схеме показаны лишь важнейшие группы эффектов. Число их применений с разнообразными конкретными целями достаточно велико, хотя значительная их часть не решает традиционные задачи текстильного производства. Оценивая состояние и перспективы этого направления, учтем следующие факторы:

1. Глубина модифицированного слоя составляет около 1 мкм. Подчеркнем, что речь идет о действии на сплошной объект (пленка, изделие и т.д.), а не об обработке материала с разветвленной структурой, подобной ткани.

2. Время обработки, необходимое для проявления минимального эффекта, не превышает нескольких секунд.

3. Устойчивость эффекта зависит от достигаемого результата и времени обработки. Частично эффект может теряться при достаточно длитель-



Рис. 1

ном хранении и влажно-термических воздействиях.

Что же ограничивает возможности вакуумно-плазменной технологии в текстильной и легкой промышленности?

Как видно из приведенной выше схемы, ни один из исходных физико-химических эффектов плазменного воздействия на полимеры не связан с протеканием конкретной химической реакции. Все эти интегральные эффекты, сопровождающие химические изменения полимеров, в деталях не воспроизводимы. Это не случайный, а принципиальный результат. Очень высокая химическая активность неравновесной плазмы низкого давления вызвана эффективной генерацией разнообразных активных частиц, что является и причиной малой селективности ее действия. Действительно, целый ряд параллельно развивающихся каналов взаимодействия приводит к разным результатам. В химии плазмы низкого давления проблема селективности по-настоящему еще не поставлена и возможности ее решения не ясны. Отсутствие селективности плазменного воздействия ограничивает применение плазмы низкого давления по причине до-

стижения интегральных неизбежных эффектов, так что на ближайшее время приведенный выше перечень основных технологических эффектов, достигаемых обработкой полимерных материалов вакуумной плазмой, можно считать «заполненным».

Конечно, это не значит, что данное направление исчерпало себя. Здесь еще очень много существенных (прикладных) задач и много научных, технических и технологических проблем, связанных с их решением. Однако совершенно ясна необходимость искать альтернативные пути. Желательно, чтобы на этих путях можно было использовать и активность плазмы, и возможности селективного проведения процессов в растворах. Естественно, что используемая плазма не должна быть вакуумной. При этом можно не только совместить химическую активность плазмы с селективностью процессов в растворах, но и сохранить привычную организацию технологических процессов и оборудования текстильного производства.

Итак, необходимо объединить плазму разряда атмосферного давления с растворами электроли-

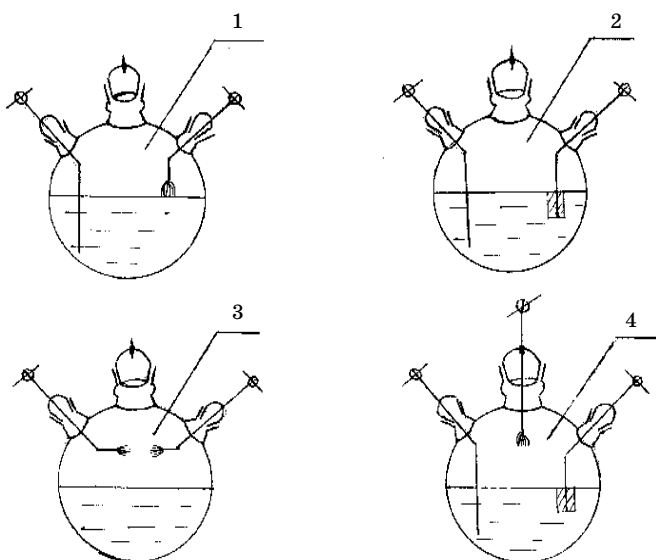


Рис. 2. Возможные способы организации плазменно-го активирования растворов:

1 - тлеющий разряд, 2 - контактный разряд, 3 - разряд над поверхностью раствора, 4 - комбинация коронного и контактного разрядов

тов. Сделать это можно по-разному (рис. 2). При этом могут быть использованы разные типы разряда с разными свойствами (в том числе и химическими), но основной вопрос заключается в том, проходит ток разряда через раствор или нет. Это различие можно проиллюстрировать на примере изученного нами более подробно стационарного разряда постоянного тока с металлическим анодом, расположенным в воздухе, и катодом - электролитом.

На первый взгляд кажется, что мы имеем дело с обычной электрохимической ячейкой. Однако это совсем не так. Напряжение, прикладываемое к плазменной ячейке, составляет, как правило, не менее 1500 В. При этом в растворе электролита падает ничтожная часть этого напряжения. 500-1000 В приходится на границу между поверхностью раствора и плазмой. Остальное - падение напряжения в зоне плазмы, естественным образом зависящее от длины плазменного столба. На одном сантиметре его длины падает около 1500 В.

К чему же приводит это количественное отличие от электрохимической ячейки? Во-первых, плазма над поверхностью раствора по своим свойствам напоминает неравновесную плазму низкого давления. Она также является генератором химически активных частиц, но на этот раз инициируемые ими реакции протекают в растворе. Какие именно активные частицы возникают над поверхностью раствора, пока в деталях не ясно, хотя в некоторых случаях ответить на этот во-

прос можно. Так, если использовать коронный разряд, то в объеме над раствором генерируется озон. Во всех остальных случаях необходимы еще длительные исследования для понимания химизма действия плазмы.

Таким образом, возникновение зоны плазмы над раствором существенно отличает нашу ячейку от классической электрохимической. В то же время не менее важное отличие связано с тем, что свойства границы раздела фаз металл - раствор электролита и плазма - раствор электролита весьма сильно различаются. Скачок потенциала в несколько сотен вольт у поверхности раствора приводит к тому, что бомбардирующие раствор положительные ионы вызывают радиационно-химические эффекты. Происходит диссоциация молекул воды в поверхностном слое и, как следствие, образование (на этот раз непосредственно в растворе) химически активных частиц. Первичными активными частицами оказываются те же свободные атомы (H) и радикалы (OH), а также сольватированные электроны. Они дают ряд вторичных активных частиц, в основном пероксид водорода.

Плазменное воздействие инициирует в растворах гомогенные и гетерогенные химические превращения. Прежде всего нужно отметить объемные реакции окисления как неорганических, так и органических соединений. Перечень некоторых из них приведен в табл. 1. Подчеркнем, что никаких окислителей в раствор при этом не добавляется. Единственный параметр, задававшийся независимо, - pH раствора.

Этот далеко не полный перечень реакций, которые изучались или хотя бы наблюдались нами или другими исследователями, позволяет сделать ряд выводов о возможностях технологического применения плазменной активации растворов (табл. 2).

Таблица 1

Некоторые окислительные процессы, инициируемые плазмой в растворах

Процесс, инициируемый плазмой в растворе	Литература
Синтез пероксида водорода, H_2O_2	[1], [2], [5], данная работа
Образование радикалов OH, H	[2]
Генерация сольватированных электронов	[2]
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	[3]
$2CH_3COO^- \rightarrow C_2H_6 + 2CO_2 + 2e$	[4]
$S^{2-} \rightarrow S \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$	Данная работа
$Mn^{2+} \rightarrow MnO_2, Cr^{2+} \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow CrO_4^{2-}$	->
Окисление лейкоформ красителей	->
Синтез оксамида из формамида	[6]
Окисление ароматических соединений	[2], данная работа
Окислительная деструкция красителей	Данная работа

**Возможности технологического применения активируемых
плазмой процессов в растворах**

Таблица 2

Физико-химический процесс (эффект)	Технологическое применение
Иницируемая плазмой окислительная деструкция органических соединений.	Очистка воды от органических примесей. Очистка материалов и изделий от органических загрязнений. Стерилизация медицинских материалов и инструментов.
Селективная окислительная деструкция лигнина и других соединений в целлюлозосодержащих материалах.	Отбеливание текстильных материалов. Делигнификация древесины.
Образование новых функциональных групп в макромолекулах природных и синтетических ВМС.	Улучшение гидрофильности тканей и полимерных пленок. Модифицирование крахмала.

Сейчас степень исследованности химических процессов, иницируемых плазмой в растворах, явно недостаточна для ответа на вопрос об энергетической эффективности этих процессов. Разумеется, корректные расчеты энергетических затрат могут быть сделаны только при наличии весьма подробных сведений обо всех характеристиках конкретного технологического процесса. Однако при грубой оценке ситуации необходимо учитывать следующее. Имеют-

Таким образом, плазменно-растворная система - это неравновесная система, имеющая две зоны активации, совместно иницирующие химические процессы в растворе. Соотношение вкладов этих зон мы исследовали на примере гомогенного процесса окисления красителя в водном растворе. При малой длине разряда (несколько миллиметров) преобладающий вклад дает активация самого раствора.

Кинетику гомогенных окислительных процессов, иницируемых плазмой в растворе, мы изучали на примере окисления галогенид-ионов и водного раствора красителя. Анализ кинетических кривых, предполагающий наличие последовательных стадий процесса, позволил найти константы скоростей стадий и скорость генерации окислителя под действием плазмы.

С точки зрения применения плазменной активации для реализации гетерогенных технологических процессов наиболее важным является изучение скорости иницируемой плазмой генерации окислителя.

Согласно нашим данным, выход по току окислителя (под которым мы сейчас подразумеваем прежде всего пероксид водорода) составляет около 0,4. Однако механизм иницирования на настоящий момент детально не изучен. Какие первичные активные частицы и с какими выходами генерируются, какова их роль в процессах окисления? Какие процессы, кроме образования пероксида водорода, протекают с участием первичных, наиболее химически активных частиц? Существенно ли участие этих частиц в объемных и, особенно, в гетерогенных процессах?

экономические расчеты и опыт промышленной эксплуатации вакуумных плазмохимических реакторов в текстильной промышленности, показывающие не только экологичность, но и экономичность этого процесса. Переход от вакуумной плазмы к плазменно-растворной системе атмосферного давления, по крайней мере, полностью устраняет прямые и косвенные затраты на вакуумирование и упрощает организацию технологических процессов.

Эффективность плазменно-растворных систем подтверждена серией пробных экспериментов с обработкой в активируемом плазмой растворе различных материалов. Целью этих экспериментов была проверка достижимости эффектов, которые уже были получены с применением вакуумной плазмы, а также тех, которые на традиционном пути не могут быть достигнуты в принципе. К первым относится модифицирование свойств поверхности полимерных материалов, улучшающее смачиваемость и общее влагопоглощение, а также стерилизация медицинских материалов и инструментов. На наш взгляд, растворные системы здесь предпочтительнее. Примерно такая же ситуация с модифицированием крахмала. Кроме того, реализован ряд процессов, требующих избирательности действия активной среды, а потому недостижимых при использовании вакуумной плазмы. Это отбеливание текстильных материалов, обработка низкосортного льняного волокна и лубоволокнистых отходов, делигнификация целлюлозосодержащих материалов, в первую очередь древесины. Разумеется, перечень таких процессов может быть значительно расширен.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Davies R.A., Hickling A.* Glow discharge electrolysis. Part 1. The anode formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes. *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3595-3602.
2. *Joshi A.A., Locke B.R., Arge P., Finney W.C.* Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 1995, v. 41, p. 3-30.
3. *Hickling A., Linacre J.K.* Glow discharge electrolysis. Part 2. The anodic oxidation of ferrous sulphate. *J. Chem. Soc.*, 1954, № 2, p. 711-720.
4. *Dinero A.R., Hickling A.* Glow discharge electrolysis in aqueous solutions. *Electrochem. Soc.*, 1958, v. 105, № 5, p. 265-270.
5. *Маргулис А.А., Гаврилов В.А.* Образование пероксида водорода и оксидов азота при электрическом разряде и ультразвуковой кавитации в дистиллированной воде. *Журнал физической химии*, 1992, т. 66, № 3, 771-775.
6. *Пархоменко В.Д., Пивоваров Л.А., Кравченко Л.В.* Синтез оксамида из водного раствора формамида в тлеющем разряде. *«Химия высоких энергий»*, 1990, т. 25, № 5, с. 466-470.

*Институт химии растворов РАН,
г. Иваново*

Получено 17.12.97 г.

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PLASMA-USING TECHNOLOGIES OF MODIFICATION AND FINISHING OF TEXTILE AND POLYMER MATERIALS

A.G.Zakharov and A.I.Maximov

On the basis of both authors and literature data, trends in technological application of low pressure plasma and plasma-solution systems of atmospheric pressure are analyzed. Bright outlooks of the letter direction are shown which are determined both by possibilities to control selectivity of processes taking place in solutions and well compatibility with technologies already realized.

УДК 677.027.262.21

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПОЛИМЕРАМИ

М.В.Клюев, Н.Н.Голубева, О.В.Гарина, В.Н.Галашина

Изучена реакция разложения водных растворов пероксида водорода в присутствии полимеров разной природы. Показано, что в зависимости от типа полимера макромолекулы замедляют скорость выделения кислорода в 1,2-3 раза.

Стабилизация водных растворов пероксида водорода до сих пор относится к числу важных нерешенных задач. Наиболее часто для этой цели используют силикат натрия. В последнее время пред-

лагаются и другие стабилизаторы, например, на основе комплексонов [1]. Одним из критериев выбора стабилизаторов является их способность связывать ионы переходных металлов, которые эф-