

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫХ СИСТЕМ

Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И., Титов В.А.*

Институт химии растворов РАН

153048, г. Иваново, ул. Академическая, 1. Aim@ihnr.polytech.ivanovo.su

**Ивановский государственный химико-технологический университет
153460, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.*

1. Почему целесообразны поиски альтернативы модифицированию полимеров в плазме низкого давления?

Модифицирование полимерных материалов путем их обработки низкотемпературной плазмой разрабатывается уже несколько десятилетий и можно сказать, что в настоящее время этот процесс уже нашел свою нишу в промышленности. При этом следует отметить, что как в исследованиях, так, пожалуй, и в практических приложениях определенное преимущество имеют процессы в плазме низкого давления. Частично это связано с тем, что «холодная» плазма низкого давления – более удобный для исследований объект, чем традиционные виды «холодной плазмы» атмосферного давления, генерируемые коронным или поверхностно-барьерным разрядами. Известную роль сыграло то обстоятельство, что «вакуумная» плазма оказалась наиболее подходящим технологическим инструментом для микроэлектроники, где реальные промышленные плазмохимические процессы и были развиты наиболее широко. Разумеется, не последнюю роль в этой ситуации играет и действительно уникальная химическая активность такой плазмы. Разнообразные процессы плазменного модифицирования пленочных полимерных материалов, изделий из пластмасс, а затем и тканей развивались при существенном влиянии интенсивных разработок в области электронной промышленности. Однако годы эксплуатации плазмохимических реакторов для модифицирования полимерных пленок и особенно тканей выявили ряд факторов, тормозящих более широкое использование процессов, которые успели за это время стать традиционными.

1. Внимательный анализ показывает, что подавляющее большинство реализованных в промышленности процессов плазменного модифицирования полимерных материалов имеет в своей основе изменение физико-химического состояния поверхности и, прежде всего – поверхностной энергии. При этом «за бортом» остаются потребности в реализации другого класса процессов, к которым относится, например, отбеливание в заключительной отделке тканей или родственный ему процесс делигнификации древесины в целлюлозно-бумажной промышленности. Отличие этих процессов от упомянутого плазменного модифицирования высокомолекулярных соединений (ВМС) состоит в жестком требовании избирательности. Необходимо удалить лигнин или пектиновые кислоты, но по возможности не затронуть целлюлозу. Нельзя сказать, чтобы проблема селективности плазменного воздействия на поверхности как неорганических материалов, так и полимеров совсем не затрагивалась в исследованиях. Но состояние исследований здесь весьма далеко от потребностей. Однако самое главное, по-видимому, все же в том, что малая селективность действия «вакуумной плазмы» есть естественная плата за ее уникальную активность.

2. Непростая проблема возникает при плазменном модифицировании капиллярно-пористых тел, к которым относятся такие традиционные материалы, как ткани и древесина. Малые размеры и сложная структурная организация пор приводят к сложности обработки их внутренних поверхностей. Слишком высокая химическая активность свободных атомов и радикалов приводит к преобладанию разрушения материала как целого (то есть травления).

3. Есть и более прозаические проблемы, связанные с вакуумно-плазменным модифицированием ВМС. Использование вакуумной техники, естественно, удорожает процесс. Не всякие практические цели оказываются экономически целесообразно достигать таким путем. Так, существует проблема модифицирования упаковочных материалов, которые по определению должны быть дешевыми.

4. В отделочном производстве текстильной промышленности, также как в целлюлозно-бумажной промышленности традиционные процессы, в некоторых случаях отработанные веками, осуществляются в растворах. Переход на полностью «сухие» процессы, о чем не без оснований шла речь в микроэлектронике, здесь невозможен. Это ограничение не в последнюю очередь связано с необходимостью набухания полимеров в растворах для придания им требуемых технологических свойств. Последнее означает, что «вакуумная технология» должна сосуществовать с растворной, а это ставит дополнительные проблемы организации производства.

Часть указанных выше вопросов может быть решена (и решается) на пути разработки более эффективных плазменных систем атмосферного давления, позволяющих обрабатывать нетермостойкие материалы. К таким системам можно отнести тлеющий разряд, стабилизированный быстрым потоком газа. Этот путь имеет свои достоинства и ограничения, на которых мы здесь останавливаться не будем.

Вернемся к проблеме селективности. Наши попытки, предпринятые еще несколько лет назад, добиться селективности воздействия плазмы низкого давления (воздух, кислород, пары воды) на неотбеленную льняную ровницу или ткань ни к чему не привели. Между тем анализ показывает, что согласно существующим представлениям в процессе растворного отбеливания льна участвуют все первичные активные частицы, которые генерируются в окислительной плазме. Основное различие состоит в среде взаимодействия. В вакуумной плазме атомы и радикалы в «чистом» виде реагируют с «почти не загороженной» обрабатываемой поверхностью. Это обеспечивает большую суммарную эффективность взаимодействия, но это же определяет и одновременное протекание целого ряда каналов процесса, т.е. отсутствие селективности. В растворе те же по исходной природе активные частицы могут представать в разных ипостасях в зависимости от свойств раствора, например от величины его рН. Более того, эти частицы сольватированы, т.е. окружены оболочкой молекул растворителя, влияющей на их реакционную способность. В такой же ситуации находятся и макромолекулы обрабатываемого материала. Они сольватированы, что изменяет соотношение реакционных способностей разных реагирующих центров. Набухание полимера (особенно это касается природных материалов) в сильнейшей степени увеличивает доступ раствора к внутренним порам материала. При этом следует учитывать, что продолжительность технологических циклов обработки природных полимерных материалов может измеряться часами. Для сравнения отметим, что всего около одной секунды плазменного воздействия может коренным образом изменить поверхностные свойства геометрической поверхности полимера. В реальных технологических процессах обработки природных ВМС о столь коротких временах речь не идет. Существенно, что в растворных процессах проблемой может быть сама активация окислительного агента. Так, пероксид водорода в растворе вступает в реакции с макромолекулами только после распада на ионы или радикалы.

Итак, мы приходим к выводу, что для достижения селективности процессов обработки ВМС разумно использовать традиционные растворные системы, но процессы, в них реализуемые, можно ускорить с помощью так нам знакомого плазменного воздействия. При этом можно себе представить два варианта такого воздействия.

Во-первых, можно активировать газ (например, воздух). Для этой цели может подойти тлеющий разряд атмосферного давления, стабилизированный быстрым потоком. Другой подход предполагает непосредственное сосуществование плазмы с раствором.

2. Физико-химические проблемы исследований плазменно-растворных систем

2.1. Генерация активных частиц и свойства растворов

В дальнейшем анализе мы ограничимся вторым случаем, причем рассмотрим только варианты, предполагающие прохождение тока разряда через раствор электролита, т.е. существование одной или двух границ плазма-раствор. К таким системам, в значительной мере исследованным в ИХР РАН, относятся квазистационарный тлеющий разряд с одним или двумя электродами в газовой фазе (рис.1, а), скользящий разряд (рис.1, б) и диафрагменный разряд (рис.1, в). В первых двух случаях разряд горит в атмосфере выбранного плазмообразующего газа со значительной долей паров воды, в третьем – нестационарный разряд возникает в паровом пузырьке непосредственно внутри раствора.

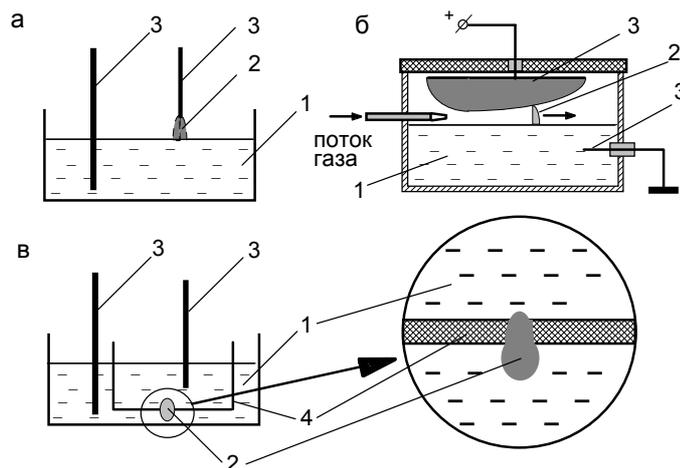


Рис. 1. Способы организации системы "плазма - раствор".

1 – раствор электролита, 2 – зона разряда, 3 – электроды, 4 – диэлектрический сосуд с диафрагмой

Прямые эксперименты непосредственно показывают, что любой из перечисленных выше разрядов способен инициировать в растворах как окислительные, так и восстановительные процессы. Очевидно, что это связано с генерацией под действием разряда соответствующих активных частиц или непосредственно в растворе, или в газовой фазе с последующим растворением. Принципиально объяснение этого процесса затруднений не вызывает. Поскольку в любом из рассматриваемых типов разряда имеется граница раздела плазма – раствор, подвергаемая интенсивной ионной бомбардировке, неравновесная диссоциация растворителя (воды), а в случае концентрированных растворов и растворенного вещества имеет место. Ее следствие – образование радикалов Н, ОН и сольватированных электронов. Такие процессы хорошо изучены в радиационной химии и не оспариваются применительно к плазменно-растворным системам. Вопрос в деталях исследования выходов этих частиц в разнообразных конкретных условиях.

В случае диафрагменного разряда короткая фаза горения разряда переходит в фазу распространения ударной волны. Ее механическое воздействие на твердые объекты, находящиеся в растворе, мы прямо наблюдали. Сопоставление эффективности инициирования гомогенных окислительно-восстановительных процессов тлеющим и диафрагменным разрядами позволяет делать вывод о влиянии ударной волны и на химические превращения.

Как показали наши исследования, действие как тлеющего, так и диафрагменного разряда на растворы приводит не только к генерации тем или иным способом химически активных частиц. В результате таких воздействий изменяется сама среда протекания химических превращений. Об этом прямо свидетельствует уменьшение электропроводности растворов кислот и щелочей под действием диафрагменного разряда, изменение скорости окислительных процессов после предварительной обработки раствора (без окисляемого вещества) этим разрядом, изменение электрофоретической подвижности

коллоидных частиц в результате подобной обработки, изменение рН растворов, обрабатываемых тлеющим разрядом в атмосфере инертного газа.

Таким образом, исследования кинетики и механизмов плазменного инициирования химических реакций в растворах требует анализа не только природы первичных активных частиц и кинетики их генерации, но и учета изменений физико-химических свойств раствора, как среды протекания реакций, с возможным их влиянием на термодинамические, кинетические и транспортные характеристики процессов.

2.2. Физико-химические свойства плазменно-растворных систем. Роль процессов переноса нейтральных и заряженных частиц через границу плазма-раствор.

Ионная бомбардировка поверхности раствора, наиболее важная, если раствор является катодом, приводит к эффектам, родственными тем, что наблюдаются в классическом тлеющем разряде низкого давления.

Прежде всего, возникновение описываемых разрядов невозможно без эмиссии электронов из раствора-катода. Наши оценки на основе измерений катодных падений потенциала дают величины γ -эмиссии электронов порядка 10^{-4} , что много меньше наблюдаемых в классических условиях работы металлических катодов. Механизм эмиссии, его связь со свойствами раствора, влияние на свойства плазменно-растворной системы и эффективность химической активации раствора – проблемы, требующие изучения.

Как и в случае классического тлеющего разряда, другим следствием ионной бомбардировки является катодное распыление. Его можно рассматривать как неравновесный перенос в газовую фазу растворителя и растворенного вещества. Очевидное значение этого процесса заключается в его влиянии на химический состав плазмы. Но проведенные нами исследования коэффициентов переноса показали, что учет такого влияния не очень прост. Действительно, коэффициенты переноса растворителя достигают 10^3 . Коэффициенты переноса растворенного вещества, естественно, зависят от его концентрации и в концентрированных растворах могут превышать 10^2 . Это значит, что перенос происходит в виде весьма крупных водных кластеров, включающих растворенное вещество. Судя по предварительным данным, кластеры преимущественно нейтральные. Вклад эмиссии отрицательных ионов, по-видимому, не очень велик. Исследования процессов переноса в случае концентрированных растворов хлоридов щелочных металлов говорят о том, что перенос растворенного вещества сопровождается окислительно-восстановительными превращениями в газовой фазе, приводящими к образованию нейтральных (возбужденных) атомов щелочных металлов и молекул хлора.

Действие тлеющего разряда на растворы электролитов всегда сопровождается изменением рН раствора. Эффект подкисления растворов под действием тлеющего или коронного разрядов известен давно и связывался с образованием в плазме и последующим растворением частиц, способных проявлять в водных растворах кислые свойства. В качестве таких частиц рассматривались оксиды азота и синглетный кислород. Наши систематические исследования показали, что уменьшение рН, достигающее 6–7 единиц, наблюдается и при использовании тлеющего разряда в аргоне в изолированном объеме. В то же время исследования процессов переноса в нейтральных растворах солей со сбором конденсата обнаружили эффект подщелачивания основного раствора при кислой реакции конденсата. Имеющиеся у нас в настоящее время данные позволяют предположить влияние на описанные эффекты процессов переноса – инъекции из зоны плазмы в раствор «чужеродных» ионов с последующей их сольватацией и «несимметричного» переноса из раствора ионов солей вместе с ионами гидроксония и гидроксила.

Таким образом, перенос заряженных и нейтральных частиц между зоной плазмы и раствором относится к важнейшим свойствам плазменно-растворных систем, существенно определяющим инициирование в этих системах химических превращений.