

**ИОНОПУЧКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ
НАТУРАЛЬНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА
НЕРАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ***

**IONBEAM STUDY OF NANOSTRUCTURES
OF EXPERIMENTAL SAMPLES
OF NATURAL TEXTILE MATERIALS
AFTER EXPOSURE FLUX
OF NONEQUILIBRIUM LOW-TEMPERATURE PLASMA**

Э.А. ХАММАТОВА
E.A. KHAMMATOVA

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)
(Kazan National Research Technological University)
E-mail: venerabb@mail.ru

В статье рассматривается ионопучковый метод диагностики микро-структуры натурального текстильного материала "Премьер - Комфорт 250" до и после воздействия потока неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления. Рассмотрены вопросы эффекта, получаемого от плазменного наноструктурирования текстильного материала. Исследована микроструктура натурального материала с использованием уникальной научной установки Сокол 3.

Установлено, что при ионопучковом методе диагностики наноструктурированного образца за счет воздействия плазмы происходит очистка поверхностного слоя волокон толщиной 100 нанометров и соответственно за счет потока плазмообразующего газа и примесей формируется более плотный поверхностный слой волокон, из которых состоит ткань. Проведенные исследования ионопучковым методом диагностики подтверждаются микроскопическими исследованиями с использованием конфокального лазерного сканирующего микроскопа 3D LEXT-4000.

In the article the method of diagnosis ionbeam microstructure natural textile "Premier - Comfort 250" before and after exposure to a flow of nonequilibrium low-temperature plasma of reduced pressure. The questions of the effect produced by the plasma nanostructuring of textile material. The microstructure of a natural material with unique scientific installations Falcon 3.

It is found that in a method of diagnosis ionbeam nanostructured sample due to exposure to the plasma cleans the surface layer of fibers and a thickness of 100 nanometers, respectively by the flow of the plasma gas and impurities is formed thicker surface layer of the fibers that make up the fabric. These studies confirmed

* Проект выполняется в организации исполнителя (Получателе субсидии) при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с требованием соглашения №14.577.21.0019 о предоставлении субсидии на проведение прикладных научных исследований. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0019.

the diagnosis ionbeam by microscopic examination using a confocal laser scanning microscope 3D LEXT-4000.

Ключевые слова: плазма, модификация, наноструктура, наноструктурирование, текстильный материал, ионопучковые исследования.

Keywords: plasma, modification, nanostructures, nanostructuring, textile ionbeam research.

В рамках выполняемого проекта по разработке технологии управления микроструктурой натуральных текстильных материалов проводились ионопучковые исследования структуры образцов после воздействия потока неравновесной низкотемпературной плазмы (ННТП) пониженного давления.

Ионопучковый метод диагностики материалов опирается на целый ряд физических особенностей взаимодействия потоков быстрых заряженных частиц с ядерной и электронной подсистемами этих материалов. Данный тип взаимодействия составляет основу метода Резерфордского обратного рассеяния ионов – POP (RBS). Для реализации этого метода наиболее часто используются потоки ионов He^+ и H^+ . Предложенный метод позволяет получать элементные концентрационные профили по глубине мишени в стандартной геометрии рассеяния с разрешением 10 нанометров. При использовании потоков H^+ зондируемая толщина мишени возрастает до 10...15 микрометров. Однако разрешение по глубине ухудшается почти на порядок. Стандартный диаметр ионного зонда составляет 1 мм. Ток аналитического пучка выбирается в пределах 1...10 наноампер ($6,25 \times 10^9$ – $6,25 \times 10^{10}$ ион/с). Среднее время измерений – 30 минут. Локальное повышение температуры в пятне измерений не превышает 10°C . Пределы обнаружения метода составляют 0,1 ат. % [1].

Важнейшей характеристикой метода является возможность точного математического описания как явления взаимного отталкивания налетающего иона и покоящегося ядра атома мишени, основываясь на хорошо известной формуле Резерфорда, так и фактора торможения иона в результате его взаимодействия с электронной

подсистемой, используя принципиальные модели, развитые Бором [2].

Для проведения исследований наноструктуры экспериментальных образцов текстильных материалов использовали возможности уникальной научно-исследовательской установки "Ионопучкового аналитического комплекса Сокол-3" ИПТМ РАН. Необходимость применения рентгеновских и ионопучковых аналитических технологий, развитых в рамках этой установки, обусловлена тем, что предположительно воздействие потока ННТП пониженного давления на текстильный материал, которое может привести к перераспределению химических элементов в них, особенно в тонких приповерхностных областях образцов.

В рамках установки Сокол-3 развиты различные методы рентгеновской флуоресценции, как при ионном, так и рентгеновском возбуждении, а также методы, основанные на рассеянии ионных пучков и прямых ядерных реакций, которые способны подтвердить или опровергнуть эти теоретические предложения.

Все типы ионопучковых исследований выполнялись в условиях среднего вакуума (10^{-6} торр, 10^{-4} Па) на установке Сокол-3, рентгенофлуоресцентные исследования при рентгеновском возбуждении проводились на воздухе.

В качестве объектов исследования выбран наиболее востребованный экспериментальный образец текстильного материала "Премьер Комфорт-250" (хлопок 80%, полиэстер 20%) производства ООО "Чайковская текстильная компания" как контрольный образец, так и образец после воздействия потоком ННТП. Выбор данного объекта исследования обусловлен тем, что к тканям для специальной одеж-

ды, помимо хорошего внешнего вида, предъявляются высокие требования государственных стандартов – они должны обеспечивать работнику необходимый уровень безопасности, гигиены и комфорта, защищать от действия ветра, дождя, сохранять хороший внешний вид после намочения.

По своей природе основу выбранного экспериментального образца текстильного материала составляет целлюлоза, описываемая химической формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. В зависимости от типа ткани соотношение базовых элементов может варьироваться в некоторых пределах. Кроме того, структура экспериментальных образцов тканей может быть наноструктурирована за счет ее легирования другими элементами. Какие-то элементы содержатся в структуре тканей изначально в качестве примесных элементов. Одна из задач наших исследований заключалась в изучении элементного состава в контрольном экспериментальном образце ткани "Премьер Комфорт-250" и исследовании возможного варьирования элементного состава в этой ткани после ее наноструктурирования в потоке ННТП пониженного давления.

С целью установления закономерностей воздействия потока ННТП пониженного давления на наноструктуру натурального

текстильного материала "Премьер Комфорт-250" проводилось их плазмомодифицирование при варьировании входных параметров плазменной установки в следующих пределах: мощность разряда – от 0,1 до 2,0 кВт; время обработки – от 5 до 20 мин; расход плазмообразующего газа – от 0 до 0,08 г/с; давление в рабочей камере – от 13,3 до 53,3 Па. Температура обработки образцов в потоке ННТП пониженного давления не превышала 60°C. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон.

Контрольные и наноструктурированные образцы текстильного материала "Премьер Комфорт-250" исследовали в условиях среднего вакуума (10^{-6} торр, 10^{-4} Па). На рис. 1 приведен спектр рентгеновской флуоресценции экспериментального контрольного образца ткани "Премьер Комфорт-250" (хлопок 80%, полиэстер 20%; энергетическая цена канала 20 эв/канал). Представленный спектр получен в условиях возбуждения пучком рентгеновского излучения $MoK\alpha$, сформированным кварцевым плоским рентгеновским волноводом-резонатором (ПРВР) с шириной щелевого зазора 70 нм при угле падения на поверхность образца 0° (геометрия РФА ПВО).

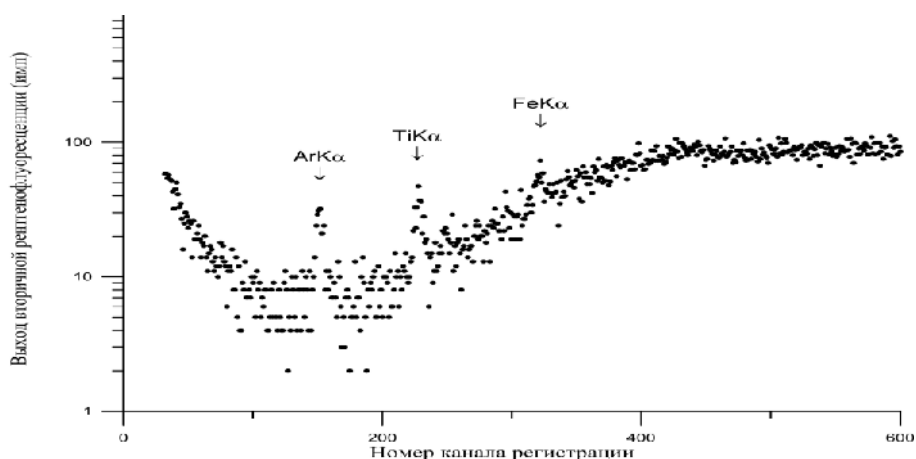


Рис. 1

Как видно из рис. 1, в этих условиях спектр обычно отражает выход рентгенофлуоресценции с поверхностного слоя образца толщиной 3...5 нм. Для контрольного образца ткани эта величина, по-видимому,

в полтора-два раза больше, вследствие рыхлости их структуры, то есть в пределах 10 нм. На спектре представлены три рентгенофлуоресцентные линии $ArK\alpha$, $TiK\alpha$ и $FeK\alpha$. Линия $ArK\alpha$ отражает факт прове-

дения исследований на воздухе, так как в атмосфере присутствует примерно 1% аргона. Титан и железо оказываются в данном случае важнейшими тяжелыми примесями в структуре ткани. Уровень содержания этих атомов составляет $1 \cdot 10^{-6}\%$ ат. Линии базовых элементов ткани, а также основных элементов, составляющих атмосферу (N_2 , O_2), в спектре не представлены вследствие их полного поглощения в материале входного окна детектора. Изменение геометрии измерений не приводило к варьированию интенсивностей основных компонентов спектра, что означает относительно равномерное распределение ос-

новных примесных элементов по толщине волокон ткани.

На рис. 2 показан спектр рентгенофлуоресценции экспериментального образца ткани "Премьер Комфорт-250" (хлопок 80%, полиэстер 20%) после воздействия потока ННТП пониженного давления, также зарегистрированного в условиях возбуждения пучком рентгеновского излучения $MoK\alpha$, сформированном кварцевым плоским рентгеновским волноводом-резонатором с шириной щелевого зазора 70 нм при угле падения на поверхность образца 0° (геометрия РФА ПВО) в течение 600 секунд; энергетическая цена канала 20 эв/канал.

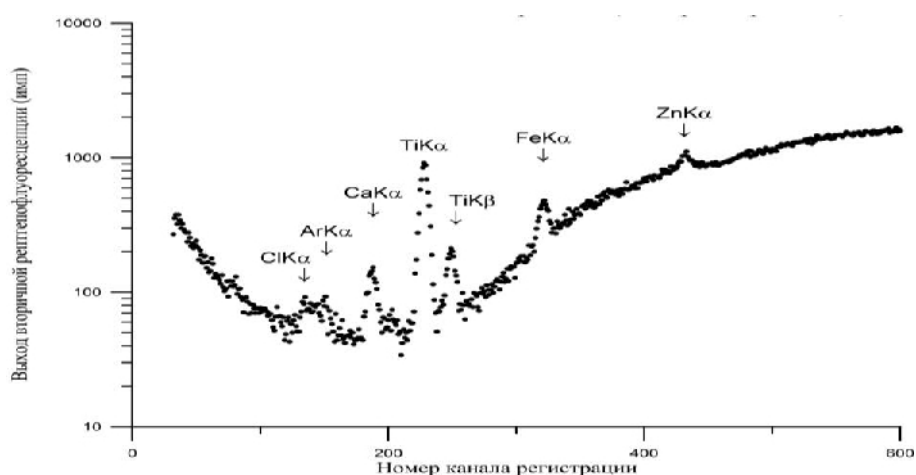


Рис. 2

Сравнение РФА ПВО спектров контрольного и экспериментального образцов после воздействия потока ННТП пониженного давления, представленных на рис. 1 и 2, показывает, что в результате плазменного наноструктурирования произошло существенное изменение в содержании элементов в поверхностном слое волокон ткани. Во-первых, значительно выросла интенсивность фоновой составляющей. Этот факт свидетельствует о резком (приблизительно на порядок) увеличении плотности тончайшего поверхностного слоя волокон ткани. Более чем на порядок выросли интенсивности основных примесных компонентов (Ti и Fe). Появились отчетливые линии $ClK\alpha$, $CaK\alpha$ и $ZnK\alpha$, которые до обработки в спектре РФА ПВО не просматривались. Можно предложить две

версии наблюдаемого явления. В соответствии с первой версией можно предположить наличие эффекта вытягивания атомов примесей из объема волокон на поверхность. В соответствии со второй версией можно предположить, что в результате плазменного наноструктурирования основные компоненты, составляющие волокна ткани, выветриваются плазменным потоком, концентрируя при этом атомы основных примесей во вновь формируемом наноразмерном поверхностном слое. В соответствии с этой версией можно предположить очистку плазмой поверхностного слоя волокон толщиной порядка 100 нанометров и соответственно формирования за счет плазмообразующего газа и примесей более плотного поверхностного слоя волокна из которого состоит ткань.

Как показали микроскопические исследования, с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа 3D LEXT-4000 пустоты (поры) в структуре

смешанных волокон (хлопок + полиэстер) в контрольных образцах имеют размеры порядка от 0,3 до 2 мкм (пустоты составляют 0,05...2% общего объема).

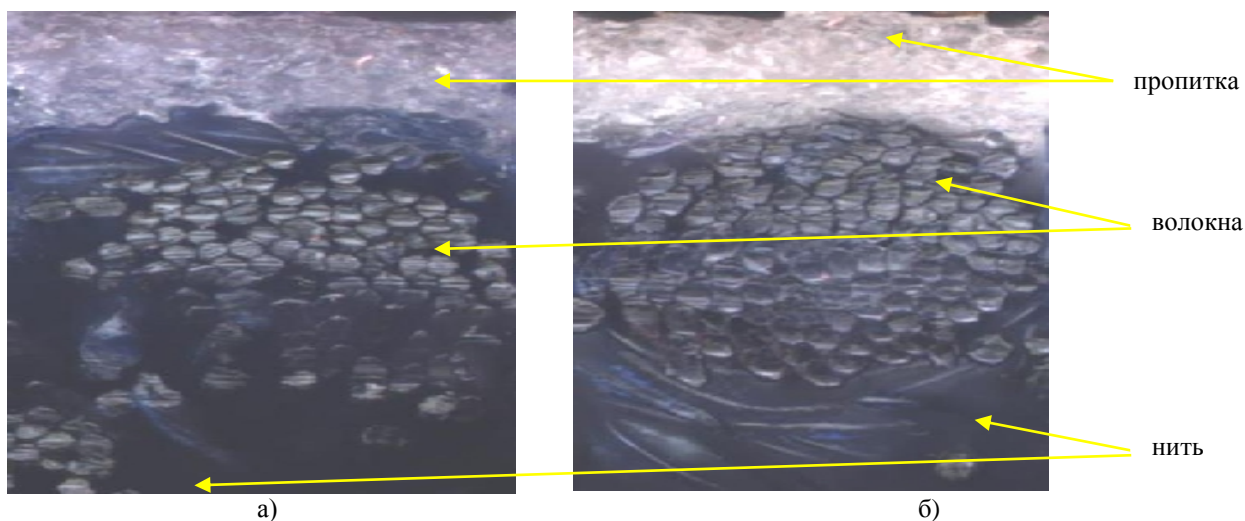


Рис. 3

После воздействия потоком ННТП пониженного давления на 15...20% увеличивается пористость, то есть суммарный объем различных по размеру пор внутри волокон, нитей и между нитями (рис. 3 – микрофотографии поперечного среза текстильного материала "Премьер Комфорт-250" $\times 512$. ННТП в режиме: ($W_p = 1,7$ кВт, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $P = 26,6$ Па, $\tau = 6$ мин, $f = 13,56$ МГц); а – контрольный образец, б – наноструктурированный ННТП), происходит образование локальных связей между водоотталкивающей пропиткой и структурными элементами на поверхности текстильного материала, что свидетельствует об изменении внутренней структуры обрабатываемых материалов. Кроме того, плазменная обработка способствует формированию водоотталкивающей пропитки плотной и однородной структуры, возможной кристаллизации и выделению новых фаз. Результаты сканирующей мик-

роскопии также показали, что после обработки плазмой случаются морфологические изменения поверхностного слоя немонолитных образцов тканей, что приводит к изменению параметров строения материалов, увеличению их плотности, размеров и формы, в результате обработки плазмой повышаются водоотталкивающие характеристики объекта исследования.

На рис. 4 (фотографии формы капель воды на поверхности экспериментальных образцов текстильного материала "Премьер Комфорт-250" через 30 минут. ННТП в режиме: ($W_p = 1,7$ кВт, $G_{Ar} = 0,04$ г/с, $P = 26,6$ Па, $\tau = 6$ мин, $f = 13,56$ МГц); а – контрольный образец, б – наноструктурированный ННТП), представлены фотографии формы капель воды на поверхности текстильного материала "Премьер Комфорт-250".



Рис. 4

На рис. 4 наглядно представлено влияние ННТП наноструктурирования на форму капель воды, нанесенных на лицевую поверхность текстильного материала с водоотталкивающей пропиткой через 30 мин после нанесения. Капли воды на поверхности контрольных образцов тканей из натуральных волокон растекаются по поверхности в момент нанесения капли воды. Через 15 мин капля воды начинает смачивать поверхность образцов ткани (краевой угол смачивания $< 90^\circ$). По прошествии 30 мин капля воды практически полностью растекается по поверхности контрольных образцов текстильного материала с водоотталкивающей пропиткой, а после наноструктурирования ННТП форма капли воды сохраняется.

ВЫВОДЫ

Рентгенофлуоресцентные измерения в измененной геометрии показали, что наблюдаемый эффект является чисто поверхностным. Дело в том, что ПРВР формирует рентгеновский поток возбуждения наноразмерной ширины. В итоге при изменении геометрии съемки от полного внешнего отражения к большим углам падения возбуждающего потока (в нашем случае измерения проводились при угле падения 0°) объем материала, соответствующего поверхностному слою, который возбуждается в условиях РФА ПВО, резко падает, а интенсивность фоновой составляющей спектра значительно возрастает. Этот факт свидетельствует о резком (приблизительно на порядок) увеличении плотности тончайшего поверхностного

слоя волокон ткани. В соответствии с проведенными исследованиями экспериментальных образцов установлено, что за счет воздействия потока ННТП пониженного давления поверхностного слоя волокна толщиной порядка 100 нанометров и формируется более плотный слой в волокнах, составляющих поверхность ткани.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоров В.К., Егоров Е.В. Ионопучковые методы неразрушающего количественного контроля наноструктур // Мат. X Междунар. научн.-техн. конф.: Высокие технологии в промышленности России. – М.: Техномаш., 2004. С. 82...103.
2. Фельдман Л., Майер М. Основы анализа тонких пленок. – М.: Мир, 1989.
3. Хамматова Э.А. Исследование микроструктуры натурального текстильного материала после наноструктурирования потоком неравновесной низкотемпературной плазмы // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2015, №4. С.90...96.

REFERENCES

1. Egorov V.K., Egorov E.V. Ionopuchkovye metody nerazrushajushhego kolichestvennogo kontrolja nanostruktur // Mat. X Mezhdunar. nauchn.-tehn. konf.: Vysokie tehnologii v promyshlennosti Rossii. – M.: Tehnomash., 2004. S. 82...103.
2. Fel'dman L., Majer M. Osnovy analiza tonkih plenok. – M.: Mir, 1989.
3. Hammatova Je.A. Issledovanie mikrostruktury natural'nogo tekstil'nogo materiala posle nanostrukturirovanija potokom neravnovesnoj nizkotemperaturnoj plazmy // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2015, №4. S.90...96.

Рекомендована кафедрой дизайна. Поступила 30.09.15.