

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НА ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

GENERAL REGULARITIES OF THE GLOW DISCHARGE EFFECT ON FIBROUS MATERIALS

М.В. Таничев, М.В. Акулова
M.V. Tanichev, M.V. Akulova

Ивановский государственный политехнический университет
Ivanovo State Polytechnical University
E-mail: maxt_ivanovo@mail.ru, m_akulova@mail.ru

В работе рассматривается применение низкотемпературной плазмы тлеющего разряда для модифицирования гидрофильных и адгезионных свойств волокнистых материалов. Показано, что плазменная обработка активирует поверхность полимерных материалов, в результате чего появляется возможность улучшать эксплуатационные свойства волокон, не ухудшая их объёмных характеристик, что позволяет сохранить прочностные и другие полезные свойства материала.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, тлеющий разряд, улучшение потребительских свойств.

The paper considers the use of low-temperature glow discharge plasma for the modification of hydrophilic and adhesive properties of fibrous materials. It is shown that plasma treatment activates the surface of polymeric materials, as a result of which it is possible to improve the performance properties of fibers without worsening their volumetric characteristics, which allows to preserve the strength and other useful properties of the material.

Keywords: low-temperature plasma, glow discharge, modification.

Волокнистые материалы находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства: в текстильной промышленности, а также в производстве строительных материалов различного назначения (фибробетонов, рулонных стеновых материалов). Часто возникает необходимость модифицирования гидрофильных, адгезионных свойств, окрашиваемости таких материалов.

Одним из перспективных направлений является применение низкотемпературной плазмы тлеющего разряда. Это самостоятельный разряд, возникающий в газе при пониженном давлении только за счёт процессов в самом разряде и не требующий внешнего источника ионизации [1]. Возбуждение газового разряда осуществляется источником высокого напряжения постоянного или переменного тока в широком диапазоне частот. Электроны, перенося энергию поля к тяжёлым частицам, расходуют свою энергию в результате упругих и неупругих соударений с тяжёлыми частицами. Часть этих соударений приводит к образованию химически активных частиц (свободные радикалы, атомы, ионы, электронно-возбуждённые молекулы). Взаимодействие плазмы неполимеризующих газов с полимерами представляет собой процесс травления [1, 2]. В основе процессов травления тлеющим разрядом лежат гетерогенные химические реакции, происходящие на границе двух фаз: твёрдой и газообразной. Гетерогенная химическая реакция травления полимеров может протекать только в том случае, когда обеспечивается непрерывная доставка активных компонентов к обрабатываемой поверхности с помощью диффузии, конвекции или молекулярного потока и когда происходит непрерывная обратная диффузия продуктов реакции [3].

Кинетика процесса травления волокнистых материалов может существенно отличаться от травления плёнок аналогичной химической природы. По мнению ряда исследователей, эти отличия могут быть вызваны как изменением структуры волокон, в результате чего изменяется и поверхность полимера, так и наличием на поверхности волокнистого материала различных химических препаратов. Однако общие закономерности процесса останутся неизменными [1, 2]. Также в литературе приводятся данные по плазмохимической деструкции волокнистых материалов [4]. Установлено, что одним из важных аспектов травления является структурное изменение поверхностного слоя полимерных волокон. Большинство авторов, рассматривающих данный вопрос, отмечают изменение рельефа поверхности полимеров [1, 2, 5]. Активация полимерных волокон может быть обусловлена окислением их поверхности, образованием свободных радикалов под действием активных частиц тлеющего разряда [1].

На изменение свойств волокнистых материалов и их сохранение оказывает существенное влияние и различие в параметрах обработки низкотемпературными разрядами, таких, как природа плазмообразующего газа, время и интенсивность обработки [1, 6]. Одним из наиболее важных результатов взаимодействия низкотемпературной плазмы с полимерами является увеличение гидрофильности их поверхности. Изменение скорости смачивания, капиллярности, сорбции влаги волокнами отмечено после активации любым типом газового разряда [1, 3] практически у всех синтетических и натуральных материалов [2]. Причём изменение гидрофильности волокон происходит в широком диапазоне параметров плазмы – мощность от 60 Вт до нескольких киловатт, давление от 13,3 Па до 1 атмосферы, время активации от нескольких секунд до нескольких часов [6]. Другим важным аспектом, непосредственно связанным с гидрофилизацией, является изменение адгезионных свойств материала в результате его плазменной активации.

Как отмечается в различных литературных источниках [1, 2, 6], обработка в плазме приводит к улучшению смачиваемости полимера, к возрастанию косинуса краевого угла смачивания, который является мерой поверхностной энергии полимера, что обеспечивает материалу повышение адгезионной активности. Увеличение адгезионной прочности модифицированных соединений связывают с ростом шероховатости и появлением на поверхности новых активных функциональных групп. При этом связь между группами и адгезивом может носить как физический (адсорбционный), химический, так и механический характер [1, 2].

Увеличение гидрофильных характеристик и адгезионной активности текстильного материала в результате плазменной активации позволяет сократить время контакта материала с рабочими составами при пропитке и таким образом обеспечить непрерывное протекание технологических процессов, повысить окрашиваемость. Также в работе [1] приводятся данные об улучшении потребительских свойств тканей и изделий из них, например, снижении загрязняемости и усадки от стирки и глажения. Вместе с тем кратковременная плазменная активация, достаточная для приобретения материалом вышеперечисленных полезных свойств, не приводит к значительному снижению прочности текстильного материала. Отмечается, что ужесточение условий обработки (увеличение плотности тока и времени воздействия разряда) вызывает неконтролируемую деструкцию волокна, что приводит к ухудшению прочностных характеристик. Поэтому большое внимание уделяется определению оптимальных параметров обработки материала [1].

Следует отметить, что достижение эффекта улучшенной адгезии возможно и при химическом травлении полимерной поверхности, однако этот способ весьма трудоёмкий, требует применения агрессивных сред и расходов на очистку сточных вод [1].

При производстве фибробетонов основной проблемой является низкая прочность сцепления армирующих волокон со строительной матрицей. Результаты исследований [1, 4] показывают, что низкотемпературные разряды позволяют придавать волокнам целый комплекс улучшенных свойств: увеличение гидрофильных свойств, изменение рельефа поверхностного слоя, улучшение прочностных характеристик и др. [1, 6]. Как подчёркивается в работе [6], воздействие низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на волокнистые материалы является одним из наиболее эффективных способов изменения их поверхностного слоя. В результате исследований [2] выявлено, что плазменная модификация различных типов волокон приводит к улучшению их гидрофильных и адгезионных характеристик. Максимальный эффект в основном наблюдается при времени обработки, равном 45 с (использовалась низкотемпературная плазма тлеющего разряда воздуха при давлении 150 Па и переменном токе промышленной частоты 150 – 200 мА, что соответствует плотности 1,4 – 1,5 мА/см²). В табл. 1 приведены данные по изменению водопоглощения различных волокон в зависимости от времени обработки в плазме. Также было выявлено, что интенсивная модификация армирующих волокон в течение продолжительного времени привела к снижению прочности сцепления волокон со строительным материалом. Это можно объяснить ухудшением их свойств вследствие деструкции. По результатам проведённого исследования предложены составы фибробетонов, армированных модифицированными тлеющим разрядом волокнами [6]. Это позволяет существенно расширить номенклатуру неметаллических волокон, применяемых для армирования бетонных конструкций, и сферу применения фибробетонов.

Таблица 1 [6]

Изменение водопоглощения модифицированных волокон
в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом

Время обработки в тлеющем разряде, с	Водопоглощение, %				
	Стекло-волокно	Асбест	Полиэфир	Полиамид	Триацетат
необработанные образцы	16	12	58	52	91
15	25	12	61	59	119
30	30	12	63	67	92
45	33	12	64	74	90
60	24	12	70	68	74
75	21	12	79	64	51
90	19	12	72	61	44

Актуальной является проблема улучшения адгезионных и гидрофильных свойств рулонных стеновых материалов. Для надёжного сцепления обоев (особенно тяжёлых) с оклеиваемой поверхностью возникает необходимость её дополнительной подготовки и применения специальных клеевых составов. В настоящее время предусматривается монтаж рулонных стеновых материалов (флизелин, виниловые обои на флизелиновой основе) под

последующую покраску. Для обеспечения качественной окрашиваемости поверхность материала должна быть достаточно гидрофильной, что достигается её пористостью, не всегда желательной или достаточной. Рулонные стеновые материалы с нанесённым рисунком изготавливаются способом печати, в том числе и по гладкой поверхности. При этом может иметь место непрокрас поверхности материала (непроечка рисунка). Согласно ГОСТ 6810-2002 [7] непропечатки размером более 2 мм не допускаются.

Рулонные стеновые материалы, подвергнутые плазменной активации, приобретают улучшенные гидрофильные и адгезионные свойства. Согласно данным, приведённым в табл. 2, уже при непродолжительном воздействии тлеющего разряда (от 15 с) наблюдается практически двукратное увеличение водопоглощения флизелина; обработанные в плазме образцы становятся смачиваемыми; возрастает высота капиллярного подъёма жидкости (подкрашенной дистиллированной воды). Изменение адгезионных свойств фиксировалось увеличением силы отрыва рулонного материала от оклеенной поверхности (табл. 3). Получены результаты, свидетельствующие о сохранении значительной части достигнутых эффектов в течение продолжительного времени (нескольких месяцев) [4].

Таблица 2

Изменение гидрофильных характеристик ремонтного флизелина в зависимости от времени обработки в тлеющем разряде (ток – 100 мА (постоянный), давление плазмообразующего газа (воздух) – 100 Па)

Время обработки, с	Смачиваемость, с	Водопоглощение, %	Капиллярная впитываемость, мм:		
			за 5 мин	за 7 мин	за 10 мин
0	>720	88,6	0	0	0
15	0,92	168,4	65	73	82
30	0,56	164,1	71	80	85
45	0,45	176,0	72	81	85
60	0,36	165,6	71	83	85
90	0,28	174,7	73	83	88
120	0,33	153,1	75	83	88

Таблица 3

Изменение силы отрыва рулонных стеновых материалов от оклеенной поверхности под действием тлеющего разряда

Вид материала	Оклеиваемая поверхность	Сила отрыва, Н, с клеем для образцов:			
		«QUELYD»		«Мастер»	
		необработ.	обработ.	необработ.	обработ.
Флизелин	Бетон	6,0	8,5	3,0	8,1
	Дерево	3,4	7,3	2,8	4,8
Виниловые обои	Бетон	3,5	6,9	2,0	2,8
	Дерево	7,1	8,5	4,0	5,6

Использование тлеющего разряда позволяет улучшить технологические и эксплуатационные свойства рулонных стеновых материалов: повысить их окрашиваемость, увеличить надёжность фиксации материала на оклеиваемой поверхности при монтаже, закрепить декоративный слой на основе при производстве обоев [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Федосов, С.В. Применение тлеющего разряда в строительной и текстильной промышленности: монография / С.В. Федосов, Б.Н. Мельников, М.В. Акулова, Л.В. Шарнина. – Иваново, 2008. – 232 с.
2. Кутепов, А.М. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов / А.М. Кутепов, А.Г. Захаров, А.И. Максимов. – М.: Наука, 2004. – 496 с.
3. Гриневич, В.И. Травление полимеров в низкотемпературной плазме / В.И. Гриневич, А.И. Максимов // Применение низкотемпературной плазмы в химии. – М.: Химия и химич. технологии, 1981. – С. 135-169.
4. Таничев, М.В. Рулонные стеновые материалы на флизелиновой основе, модифицированные низкотемпературной плазмой тлеющего разряда: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Таничев Максим Владимирович. – Иваново, 2015. – 146 с.
5. Акулова, М.В. Влияние тлеющего разряда на структуру полиэфирных нитей / М.В. Акулова, И.Б. Блиничева, Б.Н. Мельников // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1981. – № 9. – С. 1143 – 1146.
6. Елин, В.К. Фибробетон, армированный волокнами, модифицированными плазмой тлеющего разряда: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Елин Владимир Константинович. – Иваново, 2006. – 155 с.
7. ГОСТ 6810-2002. Межгосударственный стандарт. Обои. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2002. – 20 с.
8. Таничев, М.В. О возможности применения низкотемпературной плазмы для улучшения технологических и эксплуатационных свойств рулонных стеновых материалов при производстве обоев на флизелиновой основе / М.В. Таничев // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2019. №1. – С. 85-92.