

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Таничев Максим Владимирович

**РУЛОННЫЕ СТЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ФЛИЗЕЛИНОВОЙ ОСНОВЕ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ
ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА**

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель: Федосов Сергей Викторович,
академик РААСН, доктор
технических наук, профессор

Иваново – 2015

Оглавление

| | |
|---|-----------|
| Введение..... | 5 |
| Глава 1. Состояние вопроса и постановка задач исследования..... | 12 |
| 1.1. Виды рулонных стеновых материалов и способы их применения..... | 12 |
| 1.2. Способы монтажа стеновых рулонных материалов..... | 20 |
| 1.3. Виды клеевых составов и требования, предъявляемые к ним при монтаже рулонных стеновых материалов..... | 21 |
| 1.3.1. Требования к клеевым составам как показатели качества..... | 21 |
| 1.3.2. Состав клеев, используемых для монтажа рулонных стеновых материалов..... | 23 |
| 1.4. Способы повышения окрашиваемости и адгезионной способности рулонных стеновых материалов к оклеиваемой поверхности..... | 26 |
| 1.5. Влияние низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на свойства органических материалов..... | 28 |
| 1.5.1. Характеристика тлеющего разряда и условия его возникновения и поддержания..... | 29 |
| 1.5.2. Основные физико-химические процессы, протекающие в низкотемпературной плазме..... | 33 |
| 1.5.3. Общие закономерности воздействия низкотемпературной плазмы на полимерные (органические) материалы..... | 37 |
| 1.5.4. Примеры технологического применения плазменной активации материалов..... | 43 |
| 1.5.5. Установки, используемые для обработки материалов в низкотемпературной плазме тлеющего разряда..... | 49 |
| 1.5.6. Применение ионно-плазменных методов для получения тонких плёнок..... | 52 |
| 1.5.7. Характеристики свойств низкотемпературной плазмы как средства модификации рулонных материалов..... | 61 |

| | |
|---|-----------|
| 1.6. Постановка задач исследования..... | 63 |
| Глава 2. Выбор объектов и методов исследования..... | 66 |
| 2.1. Объекты исследования..... | 66 |
| 2.2. Установка для обработки рулонных материалов в тлеющем разряде..... | 67 |
| 2.3. Определение гидрофильных свойств рулонных стеновых материалов..... | 70 |
| 2.3.1. Определение смачиваемости рулонных стеновых материалов..... | 70 |
| 2.3.2. Определение водопоглощения рулонных стеновых материалов..... | 72 |
| 2.3.3. Определеи капиллярной впитываемости рулонных стеновых материалов..... | 73 |
| 2.4. Определение прочности сцепления (адгезии) рулонного материала с оклеиваемой поверхностью..... | 74 |
| 2.5. Определение прочностных характеристик рулонного материала..... | 75 |
| 2.6. Выбор режимов обработки материала в тлеющем разряде. Планирование эксперимента..... | 77 |
| Глава 3. Исследование влияния параметров тлеющего разряда на изменение свойств рулонных стеновых материалов на примере ремонтного флизелина и виниловых обоев под покраску на флизелиновой основе..... | 80 |
| 3.1. Исследование изменения смачиваемости флизелина в зависимости от параметров его обработки в плазме тлеющего разряда..... | 80 |
| 3.2. Исследование изменения водопоглощения флизелина в зависимости от параметров его обработки в плазме тлеющего разряда..... | 84 |
| 3.3. Исследование изменения капиллярной впитываемости флизелина в зависимости от параметров его обработки в плазме тлеющего разряда..... | 88 |
| 3.4. Исследование сохранения во времени гидрофильных свойств материала, полученных при плазменной обработке..... | 92 |
| 3.5. Исследование влияния низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на адгезию рулонных стеновых материалов с различными клеями к оклеиваемым поверхностям с учётом «эффекта хранения»..... | 95 |

| | |
|--|------------|
| 3.6. Исследование влияния низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на прочностные характеристики рулонных стеновых материалов..... | 101 |
| 3.7. Исследование зависимости получаемых при плазменной обработке эффектов от природы плазмообразующего газа на примере воздуха и метана..... | 103 |
| Глава 4. Выбор рациональных режимов и разработка рекомендаций по технологии плазменной активации рулонных стеновых материалов для модифицирования их поверхностных свойств..... | 108 |
| 4.1. Дисперсионный анализ изменения гидрофильных свойств ремонтного флизелина в зависимости от параметров его обработки в тлеющем разряде. Определение рациональных режимов плазменной обработки рулонных стеновых материалов..... | 108 |
| 4.2. Улучшение окрашиваемости рулонных стеновых материалов в результате их плазменной активации..... | 113 |
| 4.3. Напыление тонких плёнок на поверхность рулонных стеновых материалов..... | 118 |
| 4.4. Рекомендации по технологии производства рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе, модифицируемых в плазме тлеющего разряда..... | 119 |
| 4.5. Экономические показатели рулонных стеновых материалов, модифицированных в плазме тлеющего разряда..... | 121 |
| Заключение..... | 123 |
| Список литературы..... | 127 |
| Приложения..... | 142 |

Введение

Актуальность темы исследования. Используемые в настоящее время рулонные стеновые материалы (обои) требуют применения при их монтаже специальных клеевых составов, содержащих различные дорогостоящие компоненты (в первую очередь метилцеллюлозу) для повышения прочности и надёжности приклеивания [20, 22, 23]. Поэтому увеличение адгезионной способности при взаимодействии с клеем и улучшение гидрофильных свойств материалов помогло бы вернуться к использованию дешёвых клеев, не ухудшая адгезионных характеристик этих покрытий. Также при отделке внутренних поверхностей помещений часто стали использоваться обои без рисунка, предназначенные под последующую окраску, преимущественно на флизелиновой основе. Для реализации такого способа отделки важную роль играет хорошая окрашиваемость рулонных стеновых материалов.

В ряде отраслей промышленности (производство полимерных плёнок, текстильных материалов, пластмасс, фибробетонов и др.) для решения аналогичных задач применяется низкотемпературная плазма тлеющего разряда [29 – 31]. Известно, 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. Однако в производстве стеновых рулонных материалов тлеющий разряд не применялся. По сравнению с другими способами модификации активация полимеров низкотемпературной плазмой более эффективна при сопоставимых энергозатратах. Так, по сравнению с методами химической модификации полимеров процесс идёт с минимальными затратами химических реактивов, растворителей, энергии и рабочей силы [1, 29]. Поэтому низкотемпературную плазму целесообразно использовать для модификации свойств рулонных

стеновых материалов, и указанное определяет актуальность выбранной тематики исследования.

Работа выполнена в рамках реализации проектной части государственного задания РФ в сфере научной деятельности контракт № 11.1798.2014/К; в соответствии с планом НИР РААСН (2007 – 2009 гг.) и базовой тематикой НИР ИВГПУ.

Степень разработанности темы исследования. Теоретической основой для проведения исследования стали работы Б.Л. Горберга, А.М. Кутепова, А.Г. Захарова, А.И. Максимова, Л.В. Шарниной, Б.Н. Мельникова, Л.С. Полаак, И.Б. Блиничевой, В.В. Рыбкина, С.А. Крапивиной, В.С. Данилина, В.Ю. Киреева, где освещены вопросы плазменного модифицирования полимерных материалов. В исследованиях таких учёных, как С.В. Федосов, Г.А. Фокин, М.В. Акулова, В.К. Елин и др., рассматриваются различные способы получения эффективных строительных материалов общего и специального назначения с использованием принципов наложения физических полей. В данной работе исследовано применение плазменной активации для модифицирования свойств рулонных стеновых материалов.

Цель работы заключается в улучшении гидрофильных и адгезионных характеристик рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе с помощью тлеющего разряда без повышения себестоимости их производства. Это позволит придать указанным материалам улучшенные технологические и эксплуатационные свойства: обеспечить более надёжную фиксацию их на оклеиваемых поверхностях при монтаже, повысить прочность нанесения декоративного слоя при производстве, улучшить окрашиваемость, уменьшить затраты на оклеивание внутренних поверхностей помещений. При этом должны сохраниться прочностные и другие основные объёмные свойства материала.

Объектом исследования в работе являлись рулонные стеновые материалы на флизелиновой основе.

Предметом исследования являлись закономерности изменения технологических и эксплуатационных свойств рулонных стеновых материалов в

зависимости от параметров их обработки в низкотемпературной плазме тлеющего разряда.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие **задачи исследования:**

- анализ существующих способов улучшения адгезионных свойств и окрашиваемости рулонных стеновых материалов;

- анализ известных эффектов воздействия тлеющего разряда на некоторые полимерные материалы и выявление возможности применения данного способа модифицирования свойств рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе;

- исследование влияния тлеющего разряда на гидрофильные, адгезионные и декоративные свойства рулонных стеновых материалов;

- исследование влияния тлеющего разряда на прочностные свойства рулонных стеновых материалов вследствие их возможной деструкции;

- исследование сохранности полученных эффектов во времени;

- разработка рациональных режимов плазменной активации рулонных стеновых материалов, выявление наиболее значимых для получения требуемого эффекта параметров тлеющего разряда;

- разработка научно-обоснованных рекомендаций по технологии производства рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе с улучшенными свойствами, обработанных в плазме тлеющего разряда;

- обоснование технико-экономической эффективности применения плазменной активации рулонных стеновых материалов при их производстве.

Научная новизна работы:

- впервые предложен способ плазменной активации для модифицирования технологических и эксплуатационных свойств (гидрофильных, адгезионных характеристик, окрашиваемости) рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе;

- подтверждено, что закономерности изменения гидрофильных, адгезионных и прочностных свойств в зависимости от продолжительности и

интенсивности плазменной обработки, выявленные для текстильных и других волокнистых материалов, с достаточной достоверностью могут быть использованы применительно к рулонным стеновым материалам на флизелиновой основе;

- применён метод дисперсионного анализа при выявлении степени значимости каждого из параметров разряда, влияющих на изменение гидрофильных свойств флизелина. Определены рациональные режимы обработки материала в тлеющем разряде.

На основании выявленных фактов предложены рациональные методы использования низкотемпературной плазмы тлеющего разряда в производстве рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе.

Теоретическая значимость работы заключается в обосновании метода улучшения технологических и эксплуатационных свойств рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе с помощью низкотемпературной плазмы тлеющего разряда. Результаты исследования позволяют развивать теорию адгезионного взаимодействия материала, подвергнутого плазменной обработке, с клеевыми составами при монтаже на оклеиваемую поверхность и с пигментными составами при окрашивании, на основании чего могут быть выработаны практические рекомендации по совершенствованию технологии обоевого производства.

Практическая значимость работы состоит в том, что получены рулонные стеновые материалы с улучшенными свойствами путём их модифицирования в низкотемпературной плазме тлеющего разряда.

При использовании данной технологии улучшена фиксация декоративного слоя на основе, получена окраска с повышенной устойчивостью к трению, благодаря чему на производстве снижено число случаев отслоения рисунка от основы и непрокраса изделий.

Снижена себестоимость отделки внутренних поверхностей помещений обоями за счёт применения более дешёвых клеевых составов.

Получена возможность расширения ассортимента рулонных стеновых материалов (тяжёлых обоев) без разработки новых клеевых составов.

Результаты исследования использованы в ООО «Эрисманн» (г. Воскресенск Московской области) при разработке технических решений по улучшению технологических и эксплуатационных характеристик различных типов обоев на флизелиновой основе с помощью плазменной активации, направленных на повышение качества выпускаемой продукции без увеличения себестоимости производства.

Результаты диссертационного исследования используются также в учебном процессе при подготовке магистров на кафедре «Строительное материаловедение, специальные технологии и технологические комплексы» Ивановского государственного политехнического университета.

Использование результатов исследования подтверждено актами внедрения.

Методология и методы исследования включали: изучение и аналитическое обобщение известных научных и технических результатов по рассматриваемой теме, экспериментальные исследования, обработку экспериментальных данных методами математической статистики.

На защиту выносятся следующие положения:

- результаты исследования способа улучшения технологических и эксплуатационных свойств рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе, основанного на модифицировании низкотемпературной плазмой тлеющего разряда;
- результаты экспериментальных исследований по влиянию параметров тлеющего разряда на гидрофильные свойства ремонтного флизелина;
- результаты исследований экспериментальных зависимостей гидрофильных свойств модифицированного тлеющим разрядом ремонтного флизелина от времени, прошедшего с момента обработки;
- результаты исследований по влиянию тлеющего разряда на изменение адгезионных и прочностных свойств рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе;

- рекомендации по рациональным режимам обработки рулонных стеновых материалов в плазме тлеющего разряда.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием стандартных методов, методов математического планирования эксперимента и статистической оценкой результатов.

Апробация результатов работы. Основные аспекты данной работы докладывались и обсуждались на ряде конференций, семинаров, круглых столов:

- «Строительство – формирование среды жизнедеятельности»: шестнадцатая, семнадцатая Международные межвузовские научно-практические конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых учёных, – Москва: МГСУ, 2013, 2014;

- шестьдесят пятая и шестьдесят шестая всероссийские научно-технические конференции студентов, аспирантов и магистрантов с международным участием, – Ярославль: ЯГТУ, 2012, 2013;

- XV международный научно-практический семинар «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоёмкие технологии и материалы (SmarTech-2012)», – Иваново: ИГТА, 2012;

- «Разработка машин и агрегатов, исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий»: круглый стол, посвящённый научной школе академика РААСН, д.т.н., профессора С.В. Федосова, – Иваново: ИВГПУ, 2013;

- Международная научно-техническая конференция «Состояние и перспективы развития электротехнологии» (XVII Бенардосовские чтения), – Иваново: ИГЭУ, 2013;

- «Информационная среда вуза»: XVIII, XIX, XX Международные научно-технические конференции, – Иваново: ИГАСУ, 2011, 2012; ИВГПУ, 2013;

- межвузовская научно-техническая конференция с международным участием «ПОИСК-2014», – Иваново: ИВГПУ, 2014.

Публикации. По теме диссертации было **подготовлено и опубликовано 17** статей и тезисов докладов, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных в перечне ВАК.

Структура и объём работы. Текст диссертации состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы, содержащего 138 наименований, и приложений. Материал изложен на 146 страницах, включающих 41 рисунок, 29 таблиц.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Виды рулонных стеновых материалов и способы их применения

В современном строительстве, а также при ремонте жилых и общественных зданий в состав работ по внутренней отделке стен и других поверхностей входят такие элементы, как штукатурка, шпатлёвка, декорирование лепными украшениями, облицовка, окрашивание, оклеивание различными рулонными материалами. Главными функциями элементов внутренней отделки являются санитарно-гигиеническая, декоративная и защитная [1]. Для их реализации при отделке внутренних поверхностей промышленных и общественно-бытовых зданий широко используются изделия индустриального производства (плитные, отделанные декоративными рулонными и пастовыми материалами) и рулонные материалы. Применение таких изделий оправдывается тем, что для их изготовления можно использовать отходы деревообрабатывающей и химической промышленности, гипс и фосфогипс, металл, пластмассы [2].

Одними из наиболее распространённых строительных материалов при внутренней отделке помещений являются рулонные стеновые материалы, в качестве которых применяются различные виды обоев (в т.ч. флизелин), а также линкруст, синтетические плёнки, искусственная кожа и др. (приложение 1 [3 – 6], рисунки П.1 – П.7). Они обладают хорошими декоративными свойствами, монтируются на различные типы поверхностей, могут покрывать любые изгибы и профили. Кроме придания отделываемым помещениям декоративных свойств, данные материалы выполняют функцию звукопоглощения, защиты поверхности от истирания, воздействия влаги и др. факторов.

Среди всех видов рулонных стеновых материалов для отделки внутренних поверхностей помещений наибольшую популярность в настоящее время

приобрели обои, т.к. они сочетают в себе декоративные и защитные свойства, а также отличаются лёгкостью монтажа. В соответствии с ГОСТ 6810-86 [7] «обои – материалы, изготавливаемые нанесением на бумагу декоративного покрытия печатным способом с последующей отделкой или без неё, предназначенные для оклейки стен и потолков жилых и общественных зданий». В настоящее время данный стандарт заменён ГОСТ 6810-2002 [8], используемым совместно с ГОСТ 30834-2002 [9]. Согласно [9], «обои – рулонное стеновое покрытие, изготовленное на бумаге и предназначенное для наклеивания на стены и потолки... Бумага используется в качестве материала-носителя. Возможно также использование в качестве материала-носителя нетканых композиционных материалов из химических волокон (флизелина)». Таким образом, из различий в определениях, даваемых в ГОСТ 1986 и 2002 гг., видно, что сравнительно недавно в качестве основы для многих видов обоев стал использоваться флизелин.

В действующих стандартах [8, 9] приводится деление обоев на классы, типы, виды, марки. Обобщая приведённые в ряде источников [8 – 11] данные, рассмотрим более широкую классификацию обоев.

1. По количеству слоёв:

1) Однослойные (симплекс).

2) Многослойные:

А) Двухслойные (основа и «верх»). Если оба слоя обоев изготовлены из бумаги и при этом верхний слой окрашен, то такой материал называется дуплексом. Необходимо отметить, что в этом случае бумага верхнего и нижнего слоев обоев качественно разная. В то время как для «верха» используется тонкая и исключительно белая бумага (во избежание искажений цветопередачи), основа изготавливается из более плотной бумаги с менее жёсткими требованиями к белизне [10].

Виниловые обои получают нанесением ПВХ-пасты соответствующих цветов и оттенков на неокрашенную поверхность однослойной либо двухслойной бумаги (зависит от вида виниловых обоев) с последующей термообработкой. В случае с двухслойной бумажной основой виниловые обои (преимущественно

вспененный винил) становятся фактически трёхслойными. В настоящее время вместо бумаги широко используется флизелин [9, 10].

Б) Трёхслойные (двухслойная основа). Кроме указанных выше виниловых обоев с двухслойной бумажной основой, встречаются трёхслойные полностью бумажные обои, например обои типа Rauhfaser. Они состоят из двух слоёв бумаги, между которыми запрессована древесная стружка [10].

2. По виду используемого материала выделяют классы обоев [8]:

1) Бумажные – обои, состоящие целиком из бумаги, верхняя сторона которых запечатана или/и обработана, включая нанесение прозрачного покрытия на основе поливинилацетатной дисперсии (ПВА) или других полимеров, не образующих самостоятельного непрерывного слоя при удалении [9].

2) Виниловые – обои, верхняя сторона которых покрыта поливинилхлоридом (ПВХ) или другим полимером, образующим самостоятельный непрерывный слой при его удалении [9]; основа бумажная [8].

3) Текстильные – обои, состоящие из текстильных нитей или нетканого материала, закреплённых на материале-носителе [9]; основа бумажная [8].

4) Обои на основе из нетканых композиционных материалов (флизелине) [8]. Флизелиновая основа стала использоваться сравнительно недавно [9] и получила широкое распространение [10].

Флизелин представляет собой нетканый материал, состоящий из химически модифицированных и сшитых целлюлозных $(C_6H_{10}O_5)_n$ и иногда текстильных волокон с полимерным связующим, похожий на стекловолокно, но имеющий гораздо более тонкую структуру [12, 13]. Данный материал является экологически чистым и отличается рядом замечательных свойств: лёгкий, весьма прочный, хорошо пропускает воздух, но не растягивается и не даёт усадки при намокании и последующем высыхании после оклейки обоев. Помимо формоустойчивости преимущество флизелиновой основы перед бумажной состоит в прочности, а также в лёгкости наклеивания обоев с такой подложкой [10, 12, 13]. Флизелин может быть использован не только при производстве многослойных обоев в

качестве их основы, но и как самостоятельный рулонный стеновой материал под последующую покраску [10].

3. По структуре поверхности бумажные и виниловые обои изготавливают двух типов:

1) Гладкие – обои, не имеющие изменения фактуры поверхности верхней и нижней стороны; верхняя сторона обоев запечатана и обработана или не обработана [8, 9].

2) Рельефные – готовые обои с отчётливо видимым объёмным рисунком или объёмной структурой – выпуклые и/или углублённые элементы изображения, которые образуются механически при давлении и повышенной температуре или без повышения температуры, или путём вспенивания нанесённых химических составов, или в результате химического процесса в них [8, 9].

4. По способу отделки верхней стороны обои подразделяются на следующие виды:

1) Тиснёные – обои рельефные, на верхней и нижней стороне которых образованы объёмный рисунок или объёмная структура механическим способом при давлении и повышенной температуре или без повышения температуры. Среди них выделяют тиснёные окрашенные обои (изготавливаются запечатыванием верхней стороны с одновременным или последующим тиснением механическим способом), тиснёные с раппортом обои (механически тиснятся до уровня покрытия красочным составом), тиснёные дуплекс-обои (обои на двухслойной бумаге, склеиваемой из двух бумажных полотен адгезивом – клеевым составом, с одновременным механическим тиснением) [8, 9].

2) Профильные – обои рельефные с объёмным рисунком или объёмной структурой на верхней стороне, образованными химическим путём на основе ПВХ или другого полимерного материала [8, 9]. Различают профильные вспененные (объёмный рисунок или объёмная структура образованы путём вспенивания химических составов) и профильные химически тиснёные обои (объёмный рисунок или объёмная структура образованы в результате химического процесса) [8, 9].

3) Велюровые – обои, на верхней стороне которых перпендикулярно к поверхности материала-носителя закреплены клеем резаные текстильные волокна [8, 9].

4) Металлизированные – обои, на верхнюю сторону которых наносится покрытие для достижения металлического эффекта или создания имитации шёлковой ткани. Изготавливаются обои с металлическим слоем, верхняя сторона которых ламинирована металлизированной полимерной плёнкой или фольгой, и с металлическим эффектом (верхняя сторона таких обоев содержит в покровном или запечатанном слое металлический порошок или порошок с металлическим декоративным эффектом [8, 9, 11].

5) Необработанное бумажное полотно – обои, у которых материал-носитель структурирован необработанными древесными волокнами, введёнными преимущественно между слоями бумаги [8, 9].

6) Обои, декорированные природным веществом – обои, у которых на верхней стороне закреплены частицы из органических и неорганических веществ (например, трава, пробка) [8, 9].

5. В зависимости от устойчивости верхней стороны к истиранию при наклеивании и эксплуатации обои изготавливают следующих марок:

1) В-0 – водостойкие при наклеивании – сохраняют верхнюю сторону без видимых повреждений после осторожного удаления влажной губкой частиц клея до их высыхания в процессе наклеивания обоев на основу;

2) В-1 – водостойкие при эксплуатации – сохраняют верхнюю сторону без видимых повреждений при удалении влажной губкой без применения моющих средств частиц клея до их высыхания, а также в дальнейшем при их эксплуатации выдерживают такую же влажную обработку;

3) М-1 – устойчивые к мытью (моющиеся) – при эксплуатации сохраняют верхнюю сторону без видимых повреждений после осторожного удаления загрязнений и некоторых водорастворимых бытовых пятен тряпкой, увлажнённой раствором мыла (жиры, масла и водонерастворимые пятна не удаляются);

4) М-2 – с высокой устойчивостью к мытью – при эксплуатации сохраняют верхнюю сторону без видимых повреждений после удаления загрязнений и большинства водорастворимых бытовых пятен губкой, увлажнённой раствором мыла; жиры, масла и водонерастворимые пятна не удаляются; отдельные жировые пятна могут удаляться, если их обработка этим же способом проведена сразу же после их появления;

5) М-3 – устойчивые к трению – при эксплуатации сохраняют верхнюю сторону без видимых повреждений после удаления загрязнений и всех водорастворимых бытовых пятен путём интенсивного истирания губкой, мягкой щёткой с применением мягких чистящих или абразивных средств; жиры, масла и отдельные водонерастворимые пятна могут удаляться, если их обработка проведена сразу же после их появления;

б) С – устойчивые к сухому истиранию – сохраняют верхнюю сторону без видимых повреждений при наклеивании и разглаживании полотна сухой мягкой тряпкой (губкой); при этом влажные частицы клея удаляются, если меры по их удалению приняты сразу же после попадания их на верхнюю сторону обоев [8, 9].

Обои марок С и В-0 применяют для оклейки стен жилых, стен и потолков общественных зданий; марок М-1 и М-2 – для оклейки стен и потолков прихожих, коридоров жилых и общественных зданий, за исключением игровых, спальных комнат детских учреждений, палат лечебно-профилактических учреждений; марки М-3 – для оклейки санузлов и ванных комнат всех типов зданий [8 – 11, 14].

6. По ширине и длине рулона. Ниже приведены наиболее типичные размеры для рулонов обоев [10].

Размер 0,53x10,05 (м), часто называемый «еврорулоном», – наиболее распространённый; в соответствии со стандартом [8] определяется как предпочтительный. Допускается также изготовление обоев с шириной 0,47 м, 0,50 м, 0,75 м и более. Для отдельных типов обоев используются также размеры: 0,53x15 (м) – редкий, как правило, у вспененного винила; 0,70x10 (м) – преобладает у «шёлка» и винила итальянского производства; 1,06x10 (м) – также

распространён среди «шёлка» и обоев под покраску; 1,06x25 (м) – обычно у обоев под покраску. Бордюры к обоям, как правило, выпускаются в рулонах длиной 5 метров [10].

7. По назначению, или области применения обоев:

1) Для жилых помещений: общего назначения, для ванных комнат и кухонь, детских комнат.

2) Для служебных помещений и офисов.

8. По плотности винилового покрытия (только у виниловых обоев).

Поскольку чёткое деление здесь отсутствует, можно говорить о неких градациях плотности винила:

1) Низкая – менее 110 – 120 г/м².

2) Средняя (обычная) – 110 – 120 г/м².

3) Повышенная – более 120 г/м². Такие виниловые обои называются тяжёлыми [10].

От плотности винилового покрытия зависит выбор плотности используемой бумажной основы. Также наблюдается закономерность: с увеличением плотности винила повышается степень устойчивости обоев к истиранию [10].

9. По способу нанесения клея:

1) с нанесением клея на обои:

– С предварительно нанесённым на обои клеевым слоем в процессе их фабричного производства (как правило, только у бумажных обоев отдельных производителей). Требуют намачивания перед оклейкой.

– Традиционный способ – с нанесением клея на обратную сторону обоев непосредственно перед их наклеиванием (у большинства типов современных обоев).

2) с нанесением клея на оклеиваемую поверхность (стена, потолок). Данный способ применяется при работе с обоями на флизелиновой основе [10].

Для внутренних отделочных работ может быть использована поливинилхлоридная отделочная плёнка – самоклеящаяся плёнка, имеющая клеевой слой, защищённый подложкой. Плёнка окрашена по всей длине, с

гладкой либо рифлёной поверхностью, на которую может быть нанесён рисунок. Плёнка ПВХ обычно применяется для отделки стен ванной, туалета, кухни. Плёнку ПВХ на звукопоглощающей основе используют в местах с повышенной акустикой [14].

Поливинилхлоридная отделочная плёнка на бумажной подоснове (изоплен) (ТУ 21-29-11-82) служит для отделки внутренних поверхностей стен и перегородок в зданиях с нормальным температурно-влажностным режимом эксплуатации [15, 16]. Поливинилхлоридная декоративная отделочная плёнка (ГОСТ 24944-81) [17] является бесосновой и предназначена для декоративной отделки специально подготовленных поверхностей внутренних стен, дверных полотен и встроенной мебели в помещениях жилых и общественных зданий [16]. Плёнку выпускают двух типов: ПДСО — с клеевым слоем на оборотной стороне, защищённым специальной бумагой; ПДО — без клеевого слоя.

Линкруст (ГОСТ 5724-75) представляет собой рулонный материал, состоящий из бумажной либо тканевой основы, покрытый слоем пластической массы [18]. Изготавливают его путём нанесения на одну сторону бумажной основы тонкого слоя (не более 1 мм) пасты, состоящей из поливинилхлоридного наполнителя (пробковой или древесной муки), пластификатора и красителя. Линкруст водо- и гниlostоек, хорошо сопротивляется механическим воздействиям, не выцветает на солнце. Применяют его для отделки стен, перегородок и встроенной мебели в жилых, общественных и промышленных зданиях [19].

Однако в настоящее время наибольший объём производства приходится на выпуск обоев с флизелиновой основой и непосредственно флизелин.

1.2. Способы монтажа стеновых рулонных материалов

Для отделки поверхностей рулонными стеновыми материалами в основном используются различные клеи. Наиболее хорошее качество приклеивания обоев и плёнок обеспечивается синтетическими клеевыми составами на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Их применяют для проклеивания поверхностей, наклеивания газетной бумаги, наклеивания бумажных и синтетических обоев на бумажной подоснове. При попадании на лицевой слой обоев составы на КМЦ не оставляют пятен, чем выгодно отличаются от других видов клеевых составов [11].

После нанесения клея бумага вначале становится волнистой и начинает сворачиваться на концах. В отличие от бумажных, обои на флизелиновой основе при взаимодействии с клеем не деформируются и при высыхании не дают усадки. При монтаже флизелиновых обоев клей следует наносить на оклеиваемую поверхность [10, 11].

Для специальных видов обоев требуется, чтобы клей был нанесён на приклеиваемую сторону обоев и на основание, на которое будут наклеиваться обои.

Монтаж декоративных плёночных материалов также производится с применением разнообразных клеев, преимущественно с клеем «Бустилат» [10].

Некоторые виды рулонных материалов (например, ткани или обои на тканевой основе) монтируются на отделываемую поверхность с помощью деревянных реек либо, как и обои, с использованием клея [14].

Как видно из изложенного, при столь значительном разнообразии рулонных стеновых материалов способы их крепления к отделываемым поверхностям весьма однотипны. При этом самым распространённым видом монтажа обоев является их фиксация при помощи различных клеевых составов. Качество монтажа материала во многом зависит от правильного выбора клея, а также от качества подготовки оклеиваемой поверхности. Следовательно, в данной работе

необходимо рассмотреть виды клеевых составов и требования к ним, а также проанализировать влияние компонентов клея на качество отделки поверхностей рулонными стеновыми материалами.

1.3. Виды клеевых составов и требования, предъявляемые к ним при монтаже рулонных стеновых материалов

1.3.1. Требования к клеевым составам как показатели качества

В настоящее время используется большое количество разновидностей клеевых составов, разнообразие которых обусловлено столь же широким спектром рулонных стеновых материалов, применяемых для внутренней отделки помещений. Разработаны показатели оценки качества, общие для всех обойных клеев независимо от их типа и назначения [20].

1. Первоначальная адгезия клея (или сила приклеивания) определяет прочность сцепления склеиваемых материалов между собой в период, когда клей еще не высох и не превратился в твердую пленку. На этой стадии должна обеспечиваться правка, то есть совмещение рисунков и стыков. Первоначальная адгезия необходима для фиксации обоев на оклеиваемой поверхности до вступления в силу окончательной адгезии. Первоначальная адгезия определяется исключительно вязкостью (консистенцией) клея и не зависит от вида сырья и его состава [20].

2. Окончательная адгезия клея определяет прочность сцепления склеиваемых материалов между собой после полного его высыхания. Она зависит от способности клея проникать и связываться с глубоким проникновением в минеральные материалы, такие как цемент, гипс, известь, мел и т. д., а также в

бумагу и другие современные подложки обоев и бордюров. Окончательная адгезия зависит исключительно от вида сырья и состава клея [20].

3. Совместимость клея с различными материалами определяет его способность смешиваться с ними без причинения взаимного вреда. Зависит от вида сырья и состава клея.

4. По кислотно-щелочному показателю клея рН определяют риск появления желтых пятен. Клей должен иметь нейтральный показатель (рН 6...7), чтобы не быть причиной появления желтых пятен на светлых обоях.

5. Подвижность определяется возможностью правки положения обоев на оклеиваемой поверхности с целью совмещения рисунков, стыков и разметки.

6. Влагостойкость клея определяет его способность не размягчаться при избыточной влажности воздуха.

7. Восстанавливаемость адгезии клея определяет его способность восстанавливать адгезию при многократных размягчениях и высыханиях клеевого слоя, например, при окраске обоев водными красками, при влажной уборке покрытия и других процессах, ведущих к насыщению приклеиваемого материала водой [20].

8. Долгосрочность приклеивания определяется продолжительностью эксплуатации оклеенных поверхностей без образования дефектов.

9. Выход, или соотношение клея при растворении в воде определяет количество готового клея необходимой вязкости, получаемого из одной пачки сухого клея. Чем выше этот показатель, тем больше готового клея. Следовательно, выход характеризует реальную стоимость клея.

10. Гигиеничность клея определяется по содержанию вредных веществ, отсутствию устойчивого резкого запаха при производстве работ и эксплуатации.

11. Стойкость к появлению грибка и прочих микроорганизмов определяют по содержанию и качеству фунгицидных и бактерицидных добавок.

12. Срок хранения порошкообразных клеев определяется по сырьевой основе (МЦ, КМЦ, КМК, ГПК), а для готовых клеев – по наличию и качеству консерванта [20, 21].

1.3.2. Состав клеев, используемых для монтажа рулонных стеновых материалов

Наибольшее распространение при монтаже рулонных стеновых материалов получили клеевые составы, состоящие из четырёх основных компонентов: основы, ПВА, бактерицида и фунгицида. Основа составляет от 50 до 100% массы порошкообразного клея, ПВА (добавка) – от 0 до 50% массы порошкообразного клея, бактерицид и фунгицид – в сумме от 0 до 3% массы порошкообразного клея. Соотношение основы и ПВА изменяется в зависимости от типа клея. Синтетические клеевые составы почти полностью вытеснили из малярных работ мучные и крахмальные клейстеры, казеиновый и животный клеи, для изготовления которых употребляли пищевые продукты [22].

Основа – это материал, который при растворении в холодной воде образует вязкий прозрачный раствор, обладающий достаточной клеящей способностью для склеивания рулонного материала (бумага, флизелин и др.) с большинством типов отделяемых поверхностей, таких, как кирпич, штукатурка, бетон, ДСП, ДВП, дерево и т. д.

При производстве обойного клея используются следующие виды основы [23]:

- метилцеллюлоза (МЦ);
- карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ);
- карбометилкрахмал (КМК) или гидроксипропилкрахмал (ГПК), как правило, объединяемые в группу «Модифицированный крахмал» (МК).

Указанные компоненты могут входить в состав основы клея как по отдельности, так и в различных сочетаниях.

Метилцеллюлоза (МЦ) является самым дорогостоящим и наиболее высококачественным из материалов, используемых в качестве основы. Обойный клей на основе метилцеллюлозы отличаются такие качества, как высокая клеящая способность (адгезия), долговечность, глубокое проникновение в поверхности (в

том числе любые минеральные), сочетаемость с известью и цементом, способность восстанавливать клейкость, полная гигиеничность как для взрослых, так и для детей любого возраста, высокая морозостойкость [23].

При этом клей легко наносится на поверхность как кистью, так и валиком, не имеет запаха, расходуется экономично; не высыхает ещё в течение 40 – 60 минут после нанесения на поверхность, что значительно упрощает работу; в течение 10 – 15 минут позволяет двигать обои, если необходимо подогнать рисунок; не теряет силы приклеивания [23].

Способность метилцеллюлозы захватывать и удерживать воду обеспечивает намного большую по сравнению с другими материалами подвижность обоев при подгонке рисунка и высокую стойкость клея к быстрому высыханию [23].

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – материал, более дешёвый, чем МЦ, но имеющий ряд недостатков:

- не совместимый с известью;
- обладающий показателем pH больше 8;
- плохо восстанавливающий клейкость [23].

Также клей на основе КМЦ уступает МЦ по основным показателям: клейкости, времени приклеивания, подвижности, расходу и технологичности. Клеевые составы на основе КМЦ применяют для проклеивания поверхностей, наклеивания газетной бумаги (макулатуры), наклеивания бумажных и синтетических обоев на бумажной подоснове. В то же время при попадании на лицевой слой обоев составы на КМЦ не оставляют пятен, чем выгодно отличаются от других видов клеевых составов [21].

Модифицированный крахмал (МК) – самый дешёвый материал, соответственно обладающий и наибольшим количеством недостатков:

- показатель pH больше 8;
- МК не проникает ни в минеральные, ни в плотные деревянные поверхности;
- не восстанавливает клейкость;

- срок хранения в порошкообразном виде составляет только 6 месяцев.

Также клей на основе МК уступает в клейкости, долговечности, подвижности и остальных параметрах не только клею на МЦ, но и на КМЦ основе.

Поскольку вышеописанные материалы обладают хорошей сочетаемостью, производители часто используют их в комплексе, удешевляя конечный продукт. В результате выпускаются смеси, качество которых ниже, чем у клея на основе МЦ, но выше, чем у клея на МК [23].

ПВА (поливинилацетат) – добавка, вводимая с целью повышения окончательной адгезии и влагостойкости клея, так как при наклеивании виниловых, тисненых, металлизированных, окрашиваемых обоев, обоев на флизелиновой подложке необходима более высокая окончательная адгезия, которую не в силах обеспечить чистая основа. Иными словами, для качественного удержания определенного вида обоев в течение всего срока их эксплуатации необходимо добавление ПВА. При создании обойного клея соотношение ПВА и основы следует тщательно выбирать, так как по мере добавления порошка ПВА за счет уменьшения количества основы происходит падение вязкости и, как следствие, снижение первичной адгезии клеевого раствора. Данный факт обусловлен тем, что при растворении порошка ПВА вязкость клея не повышается. Чтобы сохранить вязкость клеевого раствора с большим содержанием ПВА, приходится уменьшать количество воды при разведении одинаковых по массе пачек порошкообразного клея. Следовательно, в оптимально сбалансированных рецептурах количество ПВА должно быть минимальным, а основы – максимальным [23].

Фунгициды и бактерициды предотвращают образование плесени, грибков и защищают от насекомых. В то же время далеко не все производители обойного клея применяют их, считая малоэффективными [23].

Клеевые составы на основе дисперсии ПВА применяют для наклеивания бумаги, синтетических обоев и плёнок [24].

Таким образом, соотношение основных компонентов клея и наличие в нем различных добавок прежде всего обусловлены видом приклеиваемого рулонного стенового материала [9, 15]. Так, для монтажа лёгких материалов (бумажных обоев) целесообразно применение дешевых клеевых составов, обеспечивающих достаточную адгезию материала к оклеиваемой поверхности. Указанные виды клеящих веществ весьма широко распространены и используются на протяжении нескольких десятков лет [16]. В настоящее время разработано и предлагается к применению большое количество новых рулонных стеновых материалов, для надёжной фиксации которых необходимы клеевые составы с большей адгезионной способностью, а значит, более дорогие [11, 14, 20]. Например, такими материалами являются виниловые обои, достаточно тяжёлые, поэтому требующие большей силы сцепления с отделяемой поверхностью [25]. Также для оклеивания применяются поливинилхлоридные плёнки, обладающие гидрофобной поверхностью, что накладывает ограничения на выбор клеящего вещества. Следовательно, увеличение адгезионной способности материалов помогло бы вернуться к использованию дешёвых клеев, не ухудшая адгезионных свойств этих покрытий.

1.4. Способы повышения окрашиваемости и адгезионной способности рулонных стеновых материалов к оклеиваемой поверхности

Проведённый литературный обзор показал, что способов повышения сцепления рулонного материала с отделяемой поверхностью существует немного. Одним из таких способов является соответствующая подготовка оклеиваемой поверхности: очистка от загрязнений, выравнивание, грунтовка в соответствии с предписаниями [26]. Также поверхности самих рулонных стеновых материалов имеют в основном пористую структуру, что позволяет клеевому составу впитаться. В зависимости от вида монтируемого материала

используются клеи с различным соотношением основных компонентов, а также со специальными добавками [5, 11]. Для улучшения адгезионных свойств полимерных плёнок применяется их химическая модификация (травление) [27]. Данных способов повышения адгезии недостаточно либо они не всегда применимы: для многих видов обоев необходимо время на их пропитку клеевым составом перед наклеиванием на стену (потолок) [28]; введение специальных добавок либо увеличение содержания метилцеллюлозы делает клей более дорогим [11, 14, 20].

В настоящее время предусматривается монтаж рулонных стеновых материалов (флизелин, виниловые обои на флизелиновой основе) под последующую покраску [14]. 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 (непропечатка рисунка). Согласно ГОСТ 6810-2002 [8] непропечатки размером более 2 мм не допускаются.

Таким образом, проблема улучшения адгезионных и гидрофильных свойств рулонных стеновых материалов является актуальной, поскольку применяемые на сегодняшний день способы её решения постоянно совершенствуются, так как не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к этим материалам. Следовательно, актуальной является и дальнейшая разработка способов воздействия на поверхность указанных материалов для придания им необходимых свойств. Наряду с хорошо известными способами модификации свойств различных материалов (химический и его разновидности радиационно-химический, активация с использованием принципов наложения физических полей [29 – 31]), в последнее время большой интерес у исследователей вызывает возможность применения для этих целей низкотемпературной плазмы тлеющего разряда. Достаточно подробно изучены механизмы воздействия плазменной обработки на различные материалы (ткани, полимерные плёнки, изделия из

пластмасс, резинотехнические изделия, органические и неорганические волокна для фибробетонов и др.) и получаемые при этом эффекты; разработаны либо уже внедрены способы промышленного применения плазменного модифицирования в некоторых отраслях промышленности: текстильной, химической и др. [32 – 34]. Поэтому необходимо исследовать возможность использования низкотемпературной плазмы тлеющего разряда для изменения декоративных (обусловленных окрашиваемостью) и адгезионных свойств рулонных стеновых материалов.

1.5. Влияние низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на свойства органических материалов

Основные преимущества плазмохимического способа обработки заключаются в следующем: модификации подвергается только поверхностный слой материала без изменения его объёмных свойств, что позволяет сохранить прочностные и другие полезные свойства материала. При этом расходуется незначительное количество химических материалов и энергии. Практически не загрязняется окружающая среда [35].

Анализ литературных данных показал, что увеличение адгезии различных рулонных стеновых материалов к клеевым составам, а также изменение гидрофильных свойств этих материалов с помощью низкотемпературной плазмы тлеющего разряда не применялось [32, 33, 36]. В то же время известно применение плазмохимического способа обработки материалов с целью изменения их поверхностных свойств в ряде отраслей промышленности, разработаны лабораторные и промышленные плазмохимические реакторы [32, 34, 37 – 39]. Следовательно, для модификации гидрофильных и адгезионных свойств рулонных стеновых материалов целесообразно применение низкотемпературной плазмы тлеющего разряда.

1.5.1. Характеристика тлеющего разряда и условия его возникновения и поддержания

Установлено, что при осуществлении любого плазмохимического процесса по крайней мере один из компонентов химической реакции должен находиться в плазменном состоянии. Другие участники химического процесса могут быть введены в реакционное пространство в газообразном, жидком или твердом состояниях. Поведение реагентов в реакционном пространстве, характеристики реактора и плазмохимического процесса в целом существенно зависят от агрегатного состояния реагентов на начальной стадии процесса. На основе этого принципа все плазмохимические процессы в общем случае могут быть разделены на два больших класса: квазиравновесные и неравновесные [40]. Для квазиравновесной системы характерно, что в ней сохраняется практически невозмущённое максвелл-больцмановское распределение частиц по энергиям и скоростям. Такая система характеризуется только одним значением температуры. Для неравновесных плазмохимических систем характерно отсутствие единого максвелл-больцмановского распределения для всех компонентов. Плазмохимическая система может состоять из нескольких подсистем, характеризующихся своей собственной температурой [40]. Уточним, что здесь и далее речь будет идти о низкотемпературной плазме.

В зависимости от конкретных технологических условий, поставленной задачи и имеющегося оборудования низкотемпературная плазма может быть возбуждена различными типами электрического разряда (тлеющим, коронным, искровым, факельным, дуговым и барьерным). Несмотря на значительные отличия условий возбуждения и аппаратного оформления, общим для всех используемых в настоящее время устройств является наличие пространства, заполненного ионизированным газом, в котором электроны и ионизированные и возбуждённые частицы перемещаются с достаточно высокими скоростями под влиянием сильных электрических полей [32, 34].

Анализ литературных данных показывает, что для плазмохимической обработки волокнистых материалов промышленное применение нашли только тлеющий и барьерный разряды [32, 37 – 39].

Тлеющий разряд – один из наиболее распространённых видов газового разряда, что связано с лёгкостью его получения и поддержания [33]. Это самостоятельный разряд, возникающий в газе при пониженном давлении только за счёт процессов в самом разряде и не требующий внешнего источника ионизации [41 – 43].

Возбуждение газового разряда осуществляется источником высокого напряжения постоянного или переменного тока в широком диапазоне частот. При достижении частоты переменного тока порядка 100 кГц необходимость во внутренних электродах отпадает, поскольку разряд зажигают с помощью внешних кольцевых электродов или индуктора [32].

Вольтамперная характеристика прохождения электрического тока через газовый зазор показана на рисунке 1.1, а внешний вид тлеющего разряда в цилиндрической разрядной трубке и его основные характеристики схематично изображены на рисунке 1.2. Разрядный промежуток по чередованию тёмных и светлых участков делится на ряд областей. Эти внешние изменения структуры разряда, как показано на рисунке 1.2, отвечают ходу потенциала U , напряжённости поля ε и плотности объёмного заряда ρ . Постоянный градиент потенциала $\rho=0$ соответствует области разряда, называемой положительным столбом. Это зона плазмы [33].

Для самого существования тлеющего разряда необходима эмиссия электронов из катода, которая осуществляется преимущественно в результате бомбардировки катода положительными ионами из зоны плазмы. Так как коэффициент эмиссии электронов много меньше единицы, ток вблизи катода переносится преимущественно положительными ионами. Поэтому пространственный заряд на небольшом расстоянии от катода меняет свой знак и становится положительным. Возникает поле объёмного заряда, ускоряющее бомбардирующие катод ионы [44].

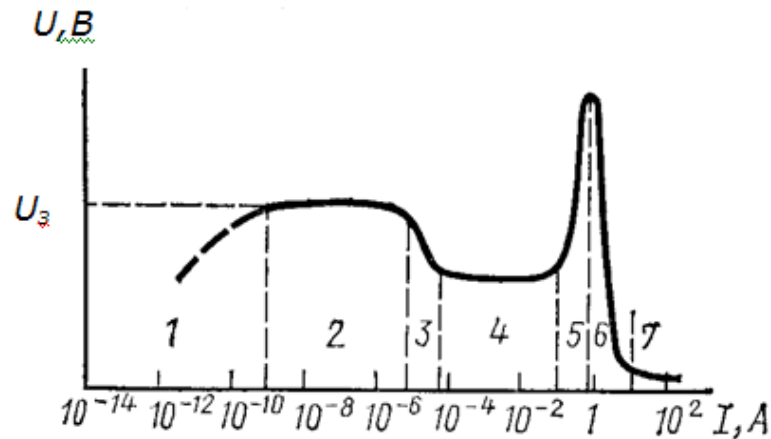


Рисунок 1.1. Качественный характерный ход вольтамперной характеристики электрического разряда в газе: 1 – несамостоятельный тёмный (таунсендовский) разряд; 2 – самостоятельный тёмный (таунсендовский) разряд; 3 – неустойчивая область перехода от тёмного разряда к тлеющему; 4 – нормальный тлеющий разряд; 5 – аномальный тлеющий разряд; 6 – переходная область между тлеющим и дуговым разрядами; 7 – дуговой разряд

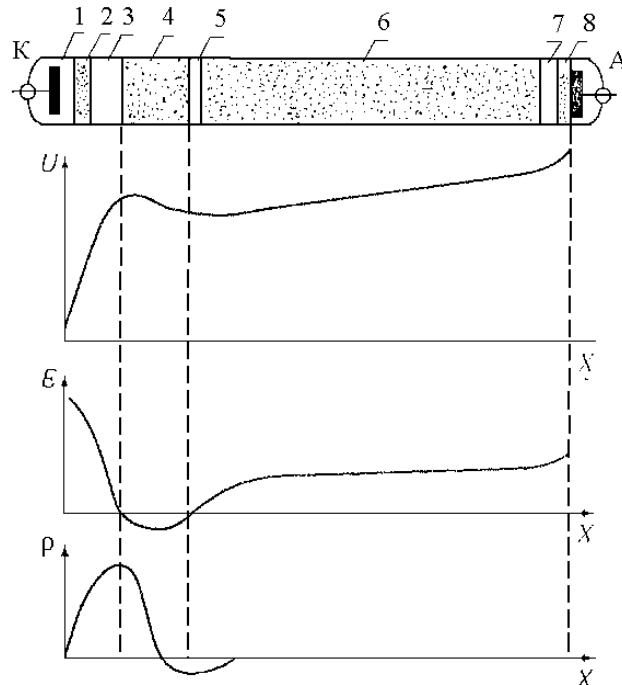


Рисунок 1.2. Основные зоны тлеющего разряда: 1 – астоново тёмное пространство; 2 – первое катодное свечение; 3 – катодное тёмное пространство; 4 – второе катодное свечение; 5 – фарадеево тёмное пространство; 6 – положительный столб; 7 – анодное тёмное пространство; 8 – анодное свечение

Электрон, выбитый под действием ионной бомбардировки из катода, движется в катодной области, ускоряясь под действием катодного падения потенциала и вызывая ударную ионизацию молекул газа. К концу катодной области на границе с зоной плазмы число созданных этим электроном новых ионов должно быть таким, чтобы, достигнув катода, они вызывали появление как минимум одного нового электрона. При этом процесс в катодной области будет самоподдерживающимся, и разряд не погаснет [33, 45].

При низких частотах (ниже нескольких сотен герц) характеристики периодического разряда мало отличаются от характеристик соответствующего разряда постоянного тока. При этом в начале каждого полупериода изменения тока может происходить новый пробой. Потенциал повторного зажигания зависит от частоты. Чем выше частота, тем меньшая доля зарядов успевает рекомбинировать за время существования недостаточного для поддержания разряда поля. Это приводит к уменьшению потенциала повторного зажигания разряда с ростом частоты. На низких частотах после пробоя соответствие между током и напряжением отвечает статической вольтамперной характеристике разряда. При росте частоты выше нескольких килогерц состояние разряда как целого почти не успевает изменяться в течение полупериода, и степень ионизации остаётся почти неизменной [46]. При достаточно высоких частотах амплитуда колебаний электронов становится много меньше расстояния между электродами. Процессы на электродах перестают быть существенными. Electrodes уже не являются необходимыми для поддержания разряда [32, 33].

Переменное поле, необходимое для зажигания и поддержания разряда на высоких частотах, создают с помощью индуктора (частота, как правило, не выше 1 МГц) или внешних кольцевых электродов (частоты от единиц до десятков МГц) [33, 47].

Как правило, обработка волокнистого материала происходит в зоне положительного столба тлеющего разряда, которая характеризуется в широкой области газового промежутка постоянной электронной и ионной плотностью ($10^{15} - 10^{17} \text{ м}^{-3}$), постоянством напряжённости поля и ровным свечением [33, 47].

Тлеющие разряды постоянного и переменного токов отличаются между собой по способу возбуждения электрических полей, но по способу переноса энергии они равноценны [48].

Несколько отличается от тлеющего разряда барьерный разряд, который считается гибридным между дуговым разрядом и низкотемпературной плазмой тлеющего разряда [49]. Он зажигается в узком промежутке между электродами, ограниченными пластинами диэлектриков. К электродам подводится переменный ток высокого напряжения, причём реакции могут идти при атмосферном давлении. Система действует как конденсатор [50].

1.5.2. Основные физико-химические процессы, протекающие в низкотемпературной плазме

Низкотемпературная плазма представляет собой ионизированный газ (степень ионизации $10^{-8} - 10^{-6}$) [51 – 53], возникающий при давлении значительно меньше атмосферного (десятки и сотни паскаль) [54, 55]. Условием стационарного существования плазмы является равенство скоростей образования и гибели заряженных частиц, что возможно только за счёт энергии внешнего электромагнитного поля, приобретаемой в основном самыми лёгкими заряженными частицами – электронами [56]. Электронная функция распределения определяется напряжённостью электрического поля в плазме и всей совокупностью процессов соударения электронов с тяжёлыми частицами. Малая эффективность передачи кинетической энергии от электронов к тяжёлым частицам при их столкновении обуславливает важнейшую особенность «холодной» неравновесной плазмы, и прежде всего плазмы низкого давления – большой, достигающий двух порядков величины, отрыв средней энергии электронов от энергии тяжёлых частиц [54, 55]. Поэтому ионная температура на два порядка меньше электронной и близка к температуре окружающей среды [56].

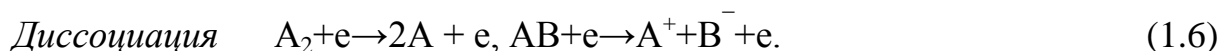
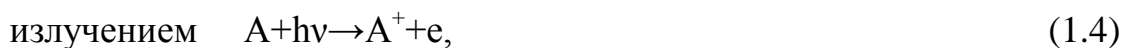
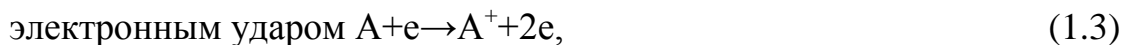
Такая неравновесность плазмы, когда энергия электронов достаточна для разрыва любых химических связей, а обрабатываемый в плазме материал остаётся холодным, позволяет с помощью плазменной обработки получать эффекты, не достижимые другими методами.

Приобретённая под действием приложенного внешнего электрического поля энергия (1 – 10 эВ) свободных электронов расходуется ими в результате упругих и неупругих столкновений с нейтральными тяжёлыми частицами газа, передача энергии которым приводит к образованию различного рода новых компонентов газовой среды: метастабильных частиц, атомов, ионов, свободных радикалов, резонансного излучения. Реакции отдельных промежуточных частиц называются элементарными процессами [57, 58]. В случае химически реагирующей газоразрядной плазмы к элементарным процессам относят и генерацию промежуточных частиц, протекающую в основном под действием электронных соударений и образующую вместе с процессами взаимодействий промежуточных частиц и реакциями образования и распада заряженных частиц единую самосогласованную систему [44, 52, 53].

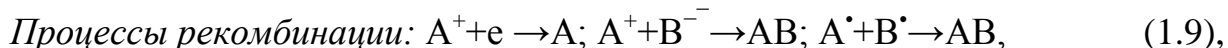
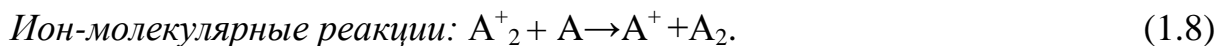
Можно выделить несколько элементарных процессов, имеющих место в плазме газовых разрядов, независимо от способа их возбуждения [32,52,53]:



Ионизация:



Образование свободных радикалов в плазме молекулярных газов:



где А и В – атомы различного сорта.

Следует отметить, что приведённые выше простейшие схемы не описывают всех процессов, происходящих в газоразрядной плазме: их круг широк и многообразен. Изучению этих процессов посвящено большое число исследований [35, 55, 59 – 62].

Суть происходящих явлений, вызывающих модификацию материалов и приводящих к улучшению их технологических и потребительских свойств, заключается в следующем. В ионизированном газе наблюдается широкий спектр процессов, активными участниками которых являются ускоренные электроны, концентрация которых составляет $10^9 - 10^{12} \text{ см}^{-3}$, а кинетическая температура $10^4 - 10^5 \text{ К}$ [60], кванты резонансного излучения (УФ, γ и рентгеновское излучение) [51 – 53, 61, 62], заряженные частицы, нейтральные атомы и молекулы в различных электронно-возбуждённых состояниях, свободные радикалы, а также различные кластеры, являющиеся нейтральными или заряженными многочастотными образованиями, возникающими за счет сил межмолекулярного взаимодействия [32].

Совокупность разнообразных по химической активности, энергии и проникающей способности частиц делает низкотемпературную плазму мощным инструментом модификации свойств материалов, сочетающим в себе элементы как химических, так и физических факторов воздействия.

По химическому составу газовой фазы плазму условно можно разделить на неполимеризующую и полимеризующую [51, 53, 64].

Неполимеризующая плазма. В качестве плазмообразующих используются различные комбинации инертных газов (аргон, неон, гелий) и молекулярных газов (азот, водород, воздух, кислород) или разнообразные химические соединения, не приводящие к образованию полимеров.

Полимеризующая плазма содержит по крайней мере один тип органического соединения, который может быть осаждён в виде полимера. Несмотря на то, что полимеризующая плазма представляет значительный интерес для модификации свойств полимерных материалов [39, 65 – 67], на сегодняшний день этот метод ещё не вышел за рамки лабораторных исследований. Это объясняется

проблемами, связанными с осаждением образующегося полимера не только на обрабатываемом материале, но и на деталях оборудования, что вызывает значительные трудности при его проектировании и обслуживании. Поэтому практически все технологии и оборудование для их реализации используют процессы обработки материалов в неполимеризующей плазме. В системе неравновесная плазма – полимер всегда идут конкурирующие процессы деструкции и синтеза, которые зависят от конкретных условий и от природы плазмообразующего газа [32, 33].

Как уже было отмечено ранее, плазменная система представляет собой частично ионизированный газ, стационарное состояние которого поддерживается за счёт энергии внешнего электромагнитного поля. Активными в процессе модификации компонентами плазмы могут быть электроны, ионы, возбуждённые атомы и молекулы, а также вакуумное ультразвуковое излучение. 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) [37]. Воздействие активных частиц и квантов ультрафиолетового излучения на контактирующую с плазмой поверхность может привести к образованию активных поверхностных состояний, способных к дальнейшим химическим воздействиям. Это алкильные, фторалкильные, перекисные и другие радикалы на поверхности полимеров или дефекты поверхностного слоя кристаллической решетки [32].

В целом активирующее действие плазмы можно представить схемой, изображённой на рисунке 1.3 [68].



Рисунок 1.3. Схема процессов активации материалов в плазме низкого давления

1.5.3. Общие закономерности воздействия низкотемпературной плазмы на полимерные (органические) материалы

Физико-химическая активность плазмы, известная уже более 100 лет, систематически начала исследоваться только с конца 50-х годов прошлого века. Более четырёх десятилетий в институтах г. Иванова проводятся исследования неравновесной плазмы и плазмохимических процессов обработки полимерных, в том числе и волокнообразующих, материалов. Разработана концепция структурной и химической модификации поверхности полимера, приводящей к изменению свойств материала, что может быть целенаправленно использовано в конкретных технологических процессах [32, 33].

В ряде работ как российских, так и зарубежных учёных рассматривается влияние низкотемпературной плазмы на свойства полимерных, синтетических,

природных волокон. Уже при минимальных дозах плазменного воздействия наблюдается изменение свойств поверхности обрабатываемого материала – её модифицирование. При этом изменяется поверхностная энергия, поверхность становится более гидрофильной или гидрофобной, изменяется химический состав поверхностного слоя, образуются и разрушаются функциональные группы, происходит разрыв химических связей и молекулярных цепей с образованием свободных радикалов, двойных связей, сшивок и выделение низкомолекулярных газообразных продуктов, уносящих часть вещества полимера. Таким образом, взаимодействие плазмы неполимеризующих газов, например, с полимерами представляет собой процесс травления [32 – 34]. В основе процессов травления тлеющим разрядом лежат гетерогенные химические реакции, происходящие на границе двух фаз: твёрдой и газообразной [69].

Неравновесная плазма является генератором целого комплекса активных агентов, основными из которых выступают заряженные частицы, кванты света и нейтральные активные частицы (свободные атомы, радикалы, возбуждённые молекулы). Анализ литературных данных показывает, что многообразие действующих агентов плазмы и сложность происходящих в ней процессов позволили при рассмотрении плазменного травления сопоставлять ее с фотолизом, радиоллизом, термической деструкцией полимеров в зависимости от того, действие какого из компонентов плазмы в данных условиях является преобладающим [33, 70]. По этим же причинам в работах [70, 71] эффекты плазменного воздействия предлагается делить на специфические (поверхностные) и неспецифические (глубинные).

Характер специфических эффектов, вызванных реакциями активных частиц с полимерным материалом, зависит от вида плазмообразующего газа и химической природы обрабатываемого полимера. Результатом специфического действия плазмы является образование новых функциональных групп в очень тонком приповерхностном (~100 нм) слое полимера [72].

Неспецифический, или глубинный эффект вызывает деструкцию полимера, образование радикалов, двойных связей и сшивок и охватывает слой глубиной

вплоть до 5 мкм. Этот эффект вызван поглощением энергии молекулой полимера от активных частиц плазмы (УФ-кванты, возбуждённые атомы и молекулы, ионы и др.) и передачей этой энергии вдоль цепи макромолекулы, что оказывают влияние на характер последующих эффектов. Поэтому неспецифические эффекты мало зависят от состава плазмообразующего газа [32, 70].

Плазмохимическое травление является многостадийным процессом, детальное изучение которого, проведённое В.Ю. Киреевым [73], позволило выделить следующие основные стадии:

- диффузия молекул рабочего газа в зону плазмы газового разряда;
- превращение молекул рабочего газа в активные компоненты газового разряда;
- диффузия их к поверхности материала, подвергаемого обработке;
- взаимодействие активных компонентов плазмы с активными центрами материала, включающее в себя хемосорбцию химически активных частиц на поверхности материала, химическую реакцию и последующую десорбцию образующихся летучих и стабильных продуктов реакции с поверхности материала;
- отвод продуктов реакции из разрядной зоны.

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. Подробный анализ и вклад каждой из стадий в процесс травления представлен в работах В.С. Данилина, В.Ю. Киреева [69, 70, 73] и Л.С. Полака [55, 74].

Также в литературе приводятся данные по плазмохимической деструкции волокнистых материалов. Работа [49] посвящена гравиметрическим исследованиям процесса травления лавсановых, хлопчатобумажных и шерстяных волокон. Вместе с тем можно предположить, что 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 [32].

В литературе указывается, что одним из важных аспектов травления является структурное изменение поверхностного слоя полимерных волокон. Большинство авторов, рассматривающих данный вопрос, отмечают изменение рельефа поверхности полимеров [75 – 77]. Различные по расположению и размеру поры, пузырьки, сколы, кратеры образуются в зависимости от типа полимера, его структуры и рода плазмообразующего газа. Такие явные изменения в рельефе происходят при достаточно продолжительном воздействии плазмы и наблюдаются лишь при большом увеличении. Аналогичные зависимости наблюдаются и у волокнистых материалов другого происхождения [32, 34].

В исследованиях также отмечают факт влияния тлеющего разряда на химический состав обработанных плазмой волокон [32].

Активация полимерных волокон может быть обусловлена окислением их поверхности, образованием свободных радикалов под действием активных частиц тлеющего разряда [48]. По мнению части исследователей, в процессе модификации на поверхности волокон происходит образование ионных состояний, наведённых диполей и пр. [70, 73].

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 [48, 73, 78]

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 [32, 70, 73] практически у всех синтетических и натуральных материалов [33, 74]. Причём

изменение гидрофильности волокон происходит в широком диапазоне параметров плазмы – мощность от 60 Вт до нескольких киловатт, а давление от 13,3 Па до 1 атмосферы, время активации от нескольких секунд до нескольких часов [34].

Другим важным аспектом, непосредственно связанным с гидрофилизацией, является изменение адгезионных свойств материала в результате его плазменной активации.

Исходя из общепринятой в настоящее время молекулярной теории адгезии [78] окисление поверхности полимеров в низкотемпературной плазме приводит к увеличению свободной энергии поверхности полимеров.

Адгезионная активность большинства полимерных материалов химического происхождения характеризуется низкими показателями. Химическая инертность полимеров, являющаяся в эксплуатационных условиях обычно положительным свойством, при колорировании, дублировании этих материалов проявляется как недостаток, поскольку обуславливает невосприимчивость поверхности к покрытиям и плохую фиксацию красителей [32].

Как отмечается в различных литературных источниках [32, 34, 49, 79], обработка в плазме приводит к улучшению смачиваемости полимера, к возрастанию косинуса краевого угла смачивания, который является мерой поверхностной энергии полимера, что обеспечивает материалу и повышение адгезионной активности. Большинство исследований в области модификации с целью придания повышенной адгезии относится к плёночным материалам.

Увеличение адгезионной прочности модифицированных соединений связывают с ростом шероховатости и появлением на поверхности новых активных функциональных групп [64, 80]. При этом связь между группами и адгезивом может носить как физический (адсорбционный), химический, так и механический характер.

Изменения физико-химических свойств поверхностей высокомолекулярных соединений, вызванные плазменной обработкой, являются частично обратимыми. Эффект «старения» проявляется в увеличении краевого угла смачивания при хранении материала на воздухе [33]. Причина этого может быть в следующем:

– переориентация полярных групп с поверхности вглубь образца вследствие термодинамической релаксации (в связи с достаточно большой сегментальной подвижностью макромолекул);

– диффузия низкомолекулярных примесей и олигомеров из объёма полимера на поверхность;

– образование низкомолекулярных продуктов в поверхностном слое во время плазменной обработки и последующая их диффузия на поверхность;

– постпроцессы с участием свободных радикалов и других активных частиц, реагирующих как между собою, так и с компонентами окружающей среды [78].

Старение обработанных в плазме плёнок полипропилена исследовалось в работе Т.Г. Шиковой [82]. Плёнки, обработанные при одинаковых условиях в кислородной плазме и её послесвечении, выдерживались на воздухе, и для них контролировалось изменение краевых углов смачивания. Было найдено возрастание краевых углов смачивания при хранении плёнок, однако даже через три месяца их значения не возвращались к исходным. Хранение обработанных образцов на воздухе приводит к ухудшению их адгезионных свойств, но также, как и в случае со смачиваемостью, даже через три месяца хранения эти свойства лучше исходных [33, 82].

Для инертных полимеров, таких, как полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен, полиэтилентерефталат и т.п., образование реакционноспособных центров является единственной возможностью создания прочного сцепления [80]. 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. С этих позиций применение плазмохимических технологий весьма целесообразно, что уже нашло промышленное применение при изготовлении металлизированных пластмассовых изделий [32, 80].

Эффект увеличения гидрофильной и адгезионной активности модифицированных плазмой материалов может быть использован также при

выпуске напечатанных бумажных изделий, получении герметичных узлов в различных конструкциях, в изготовлении строительных материалов и др.

1.5.4. Примеры технологического применения плазменной активации материалов

Многие технологические процессы лёгкой, текстильной, целлюлозно-бумажной и ряда других отраслей промышленности имеют своей целью модифицирование свойств поверхностей природных или синтетических природных материалов [64, 83, 84]. Ввиду малой термической стойкости полимеров практически используемые методы плазменной активации процессов их модифицирования ограничиваются так называемой холодной плазмой, к которой относят плазму низкого давления, генерируемую различными типами разрядов постоянного тока, переменного тока промышленной частоты, высокой и сверхвысокой частот (тлеющий разряд), а также – коронным и поверхностно-барьерным разрядами атмосферного давления [33].

Плазмохимические процессы в текстильной и лёгкой промышленности. В настоящее время обработка в низкотемпературной плазме тлеющего разряда применяется в ряде отраслей промышленности [36]. Например, широко используется плазменная модификация различных текстильных материалов с целью улучшения их гидрофильных, адгезионных, противозагрязняемых свойств. Гидрофилизация поверхности материала ведёт и к улучшению его крашиваемости [32, 38, 78, 79].

Использование плазмохимических процессов в текстильной и лёгкой промышленности позволяет заменять технологические операции, требующие больших расходов воды на сухие процессы, уменьшая тем самым общее водопотребление, сократить расходы материалов и энергетических ресурсов.

Кроме того, во многих случаях плазменная обработка позволяет исключить из технологии экологически вредные процессы и вещества [33].

Возможны два пути использования плазмохимических процессов в традиционных технологиях – замена одной или нескольких традиционных операций на плазменную обработку или комбинация плазменной обработки с существующими процессами. Во втором случае результат совместной обработки может существенно превосходить эффекты, достижимые в отдельности [33].

Согласование плазмохимических операций с традиционными, как правило, жидкостными процессами, требует решения ряда проблем. Прежде всего это согласование вакуумных операций с жидкостными и согласование технологических возможностей плазмохимических реакторов (чаще периодического действия) с производительностью используемого промышленного оборудования [33].

Можно выделить несколько вариантов применения плазменной обработки для придания специальных свойств тканям. Это прямое плазменное модифицирование (плазменное травление), плазменная полимеризация, плазмоинициированная постполимеризация из газовой фазы, плазмоинициированная постполимеризация из жидкой фазы и осаждение плёнок металлов и их соединений на активированную плазменной обработкой ткань [33, 58]. Результаты различных вариантов плазменной обработки тканей представлены в работе [85].

Плазмохимическая обработка полимерных плёнок, изделий из пластмасс и резинотехнических изделий. Плазмохимическое модифицирование эластомеров в виде готовых резинотехнических изделий позволяет существенно улучшить их эксплуатационные характеристики. Одной из распространённых причин ремонта различных узлов оборудования в современном машиностроении является выход из строя герметизирующих деталей в узлах уплотнения. Нарушение герметичности уплотнительных узлов вызывает утечки агрессивных жидкостей, нефти и нефтепродуктов, загрязнение природы, ухудшение экологической обстановки [33].

Большинство марок резин характеризуется высокими коэффициентами трения, способностью к залипанию, недостаточной износостойкостью в узлах трения и герметизации. Задача повышения износостойкости решается путём введения антифрикционных добавок в состав резиновой смеси (объёмное или рецептурное модифицирование) либо путём модифицирования поверхности изделия. Объёмное модифицирование требует изменения рецептуры резин, существенной корректировки технологии их производства. Преимуществом модифицирования поверхности является возможность обработки готовых изделий без изменения технологии их производства [33].

В работах А.Н. Пономарёва и др. [86 – 89] было предложено использовать для формирования защитного покрытия на эластомере его плазмообработку в среде газообразных фторорганических соединений. Под воздействием активных компонентов плазмы в газе и на поверхности РТИ протекают химические реакции, приводящие к образованию на поверхности резины фторуглеродной антифрикционной плёнки, химически связанной с подложкой. Эта плёнка, обладая комплексом ценных свойств, присущих фторполимерам (малая адгезия к контртелу, низкая величина коэффициента трения) придаёт исходной резине целый ряд ценных эксплуатационных свойств. Плазмохимическое модифицирование, затрагивая лишь поверхностные слои, не приводит к существенному изменению исходных физико-механических свойств резин [33].

Плазменное модифицирование полимерных биоматериалов. Искусственные материалы, имплантируемые с различными целями в живой организм, должны удовлетворять достаточно высоким требованиям к механическим и другим объёмным свойствам. В то же время явления, развивающиеся на границе между имплантированным материалом и тканями организма, не должны вызывать нежелательных эффектов, таких, как воспалительные процессы или образование нежелательных тканей. Так как сложно изготовить материал, который удовлетворял бы одновременно всем требованиям, т.е. имел бы необходимые объёмные свойства и свойства поверхности, более целесообразно синтезировать

материал с требуемыми объёмными свойствами, а затем специальной обработкой модифицировать свойства его поверхности [33].

Поверхностные слои и плёнки, получаемые различными методами с использованием плазменного воздействия, обладают целым рядом привлекательных свойств. Плазменная обработка даёт возможность непрерывного изменения химического состава и таких свойств, как смачиваемость, адгезия к металлам, коэффициент преломления, твёрдость, химическая инертность, смазочные свойства, биосовместимость поверхности [33].

Применение плазмохимической обработки волокон для получения фибробетонов с улучшенными свойствами. Получение высокоэффективных строительных материалов (в частности бетонов) приобретает в настоящее время все большее значение. К примеру [90], затраты энергии на производство самих бетонов малы по сравнению с затратами на производство составляющих компонентов. Армирование бетонов сталью приводит к повышению энергоёмкости материала, становится существенной проблема сокращения расхода металла и его рациональное использование. Следует отметить, что во многих случаях армирование частей бетонных материалов стальной арматурой осуществляется только исходя из действующих на конструкцию усилий при транспортировании и монтаже. Это неизбежно приводит к перерасходу конструкционных материалов, а арматура при эксплуатации не выполняет своего прямого назначения. Поэтому актуальными вопросами являются не только повышение прочностных характеристик конструкций, но и создание новых эффективных армирующих материалов [34].

В качестве армирующих материалов для бетонов используют металлические, минеральные и органические волокна в виде непрерывных нитей (сеток, тканей) и в виде отдельных отрезков – фибр [91]. Новым строительным и теплоизоляционным материалом являются фибробетоны. Особенно перспективным является применение органических волокон в качестве фибросоставляющей. Фибробетоны появились сравнительно недавно и не всегда отвечают современным требованиям. Для армирования таких бетонов и других

материалов с низким модулем упругости используют полимерные волокна, что позволяет увеличить прочность на удар строительных композиций. В качестве полимерных материалов используют полиэферы, полиакрилаты, полипропилен и др. Ассортимент используемых химических и текстильных волокон как армирующего материала в производстве фибробетонов постоянно расширяется за счёт дешёвых отходов хлопковых, шерстяных и синтетических волокон [32].

Одним из основных условий получения качественных дисперсно-армированных бетонов является высокая адгезия армирующих волокон к строительной матрице. Однако свойства практически всех неметаллических волокнистых материалов не удовлетворяют данному требованию, а их сцепление со строительным композитом в основном обусловлено силами трения [90 – 92]. Это во многом определяет ассортимент используемых армирующих волокон и соответственно технологию изготовления, свойства и области применения армированных ими материалов. Низкотемпературные разряды, в свою очередь, позволяют придавать волокнам целый комплекс улучшенных свойств: увеличение гидрофильных свойств, изменение рельефа поверхностного слоя, улучшение прочностных характеристик и др. [32, 34], причём, как подчёркивается в работе [34] на основании ряда источников [37, 49, 53, 73, 93], воздействие низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на волокнистые материалы является одним из наиболее эффективных способов изменения их поверхностного слоя. В результате исследований [33] 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). 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 [34].

Использование плазменной обработки в целлюлозно-бумажной промышленности. Плазмохимическое модифицирование свойств материала нашло применение и в производстве бумаги. Например, известен способ повышения гидрофильности бумаги – основы оболочки для пищевых продуктов, описанный в патенте [94]. Необходимый технологический эффект достигается путём обработки бумаги-основы, состоящей из лубяных, хлопковых и/или вискозных волокон, низкотемпературной плазмой тлеющего разряда в среде кислорода в течение 5 – 360 с при давлении 10 – 300 Па и удельной мощности разряда 0,003 – 3,0 Вт/см³. При взаимодействии активных компонентов, образующихся в среде кислорода, с поверхностью обрабатываемых образцов протекают процессы модификации, приводящие к гидрофилизации образцов. Важным преимуществом обработки в такой плазме является отсутствие термического воздействия на обрабатываемые материалы. Применение плазмохимической обработки позволяет существенно сократить время пропитки бумаги-основы вискозным раствором, в итоге способствует увеличению скорости производства конечного продукта, а также обеспечивает равномерность и полноту проникновения пропитывающего раствора. Максимальное сокращение продолжительности полной пропитки бумаги-основы вискозным раствором составляет после обработки в тлеющем разряде 41,7%, что существенно выше приведённых в патенте аналогов. Также получено, что абсорбционные свойства бумаги-основы, подвергнутой обработке в плазме тлеющего разряда, в процессе старения ухудшаются в меньшей степени, чем у необработанного материала [94].

1.5.5. Установки, используемые для обработки материалов в низкотемпературной плазме тлеющего разряда

Учитывая особенности возбуждения и технологические эффекты различных разрядов, для обработки материалов используют классическую низкотемпературную плазму газового тлеющего разряда [95, 96].

Установки для обработки малоразмерных изделий. Первыми широко используемыми для обработки изделий плазмохимическими реакторами были реакторы периодического действия, использующие высокочастотный разряд с индукционным возбуждением (частоты до 1 МГц). Были разработаны реакторы на основе микроволнового разряда. В них можно использовать зону потокового послесвечения, позволяющую проводить более мягкую обработку изделия, где основными обрабатываемыми объектами были кремниевые пластины. Эти конструкции реакторов позволяют проводить обработку небольших изделий из пластмасс. Некоторые схемы таких установок различных конструкций приведены на рисунках 1.4 и 1.5 [33].

Существует промышленная установка для обработки изделий из полипропилена в послесвечении азотного микроволнового разряда [33].

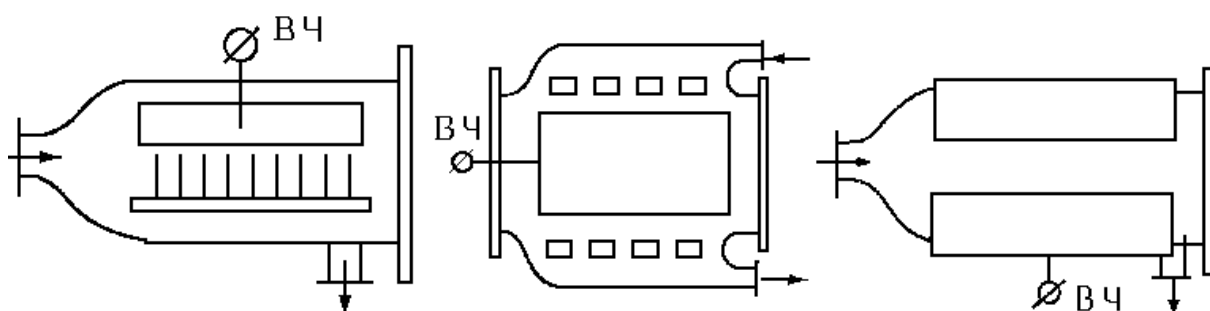


Рисунок 1.4. Схемы плазмохимических реакторов для обработки кремниевых пластин

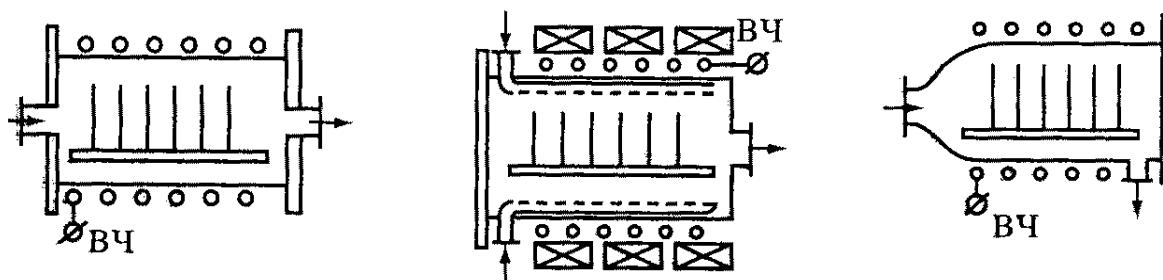


Рисунок 1.5. Схемы плазмохимических реакторов для обработки кремниевых пластин и изделий из пластмасс

Установки непрерывного действия для обработки рулонных материалов в тлеющем разряде. Эти виды плазмохимических реакторов находят применение прежде всего в текстильной и лёгкой промышленности. Информация о технологических установках для плазменного модифицирования текстильных материалов появлялась ещё в 1960 – 1970-х годах. Однако их широкое производственное использование началось гораздо позже [33].

За прошедшие годы было запатентовано большое количество конструкций реакторов низкого давления для обработки тканей, плёночных материалов, нитей и волокон [97 – 101]. Большая их часть не была воплощена в промышленном оборудовании. Некоторые из описанных конструкций показаны на рисунке 1.6 [33].

Проектированием и изготовлением пилотных и промышленных установок для обработки полимерных материалов в виде плёнок, волокон и тканей занимается группа учёных из Ивановского НИЭКМИ, возглавляемая Б.Л. Горбергом [102]. За годы работы группой в сотрудничестве с иностранными фирмами создано более 10 видов плазменного оборудования, предназначенного как для проведения научных исследований, так и для работы в условиях производства. Часть оборудования установлена на отечественных предприятиях (Павлово-Посадская платочная мануфактура, завод «Импульс» г. Иваново), другие – на текстильных предприятиях Италии, Китая и Южной Кореи [32].

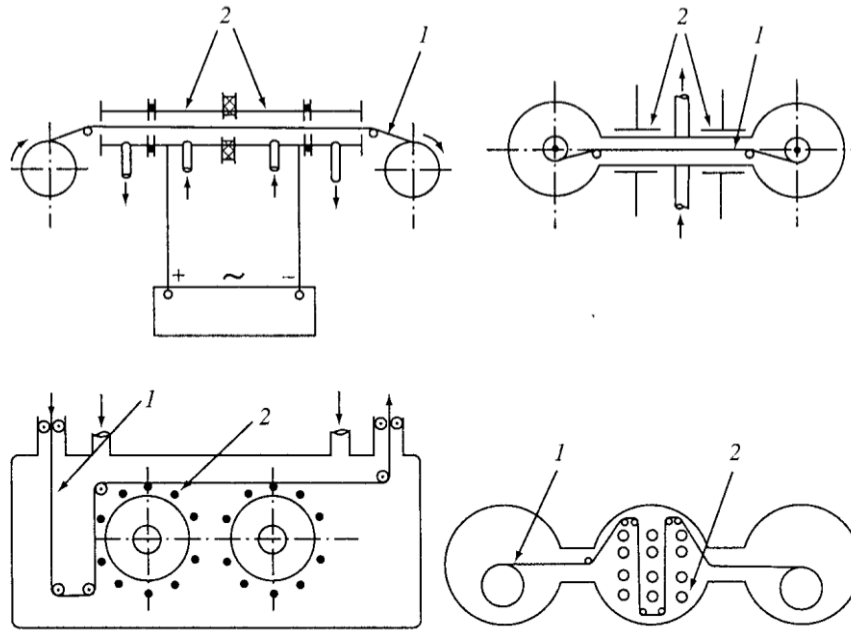


Рисунок 1.6. Схемы конструкций реакторов низкого давления для обработки тканей, плёночных материалов, нитей и волокон (1 – обрабатываемый материал, 2 – электродная система)

Особенностью этих установок является конструкция электродной системы, разработанная еще в начале 80-х годов прошлого века [47, 100], в которой обработка рулонного материала происходит в области перекрытия зон тлеющего разряда противоположных электродных пар [32].

На рисунке 1.7 (а) показана схема одной из промышленных установок УПХ-140 для обработки тканей шириной до 140 см.

Более поздние экземпляры промышленного оборудования позволяют производить обработку тканей шириной до 180 см (KPR-180 для обработки шерстяных, синтетических и шелковых тканей), до 200 см (KPR-200 для обработки нетканых материалов) и 260 см (KPR-270 (рисунок 1.7, б) для обработки полиэфирных тканей, идущих на изготовление сетчатых шаблонов для печати тканей) [32].

Новейшее промышленное оборудование позволяет вести обработку как в ручном, так и в автоматическом режимах, оно стало более компактным и производительным, в нём отсутствует загрузочное устройство (рисунок 1.7) [32].

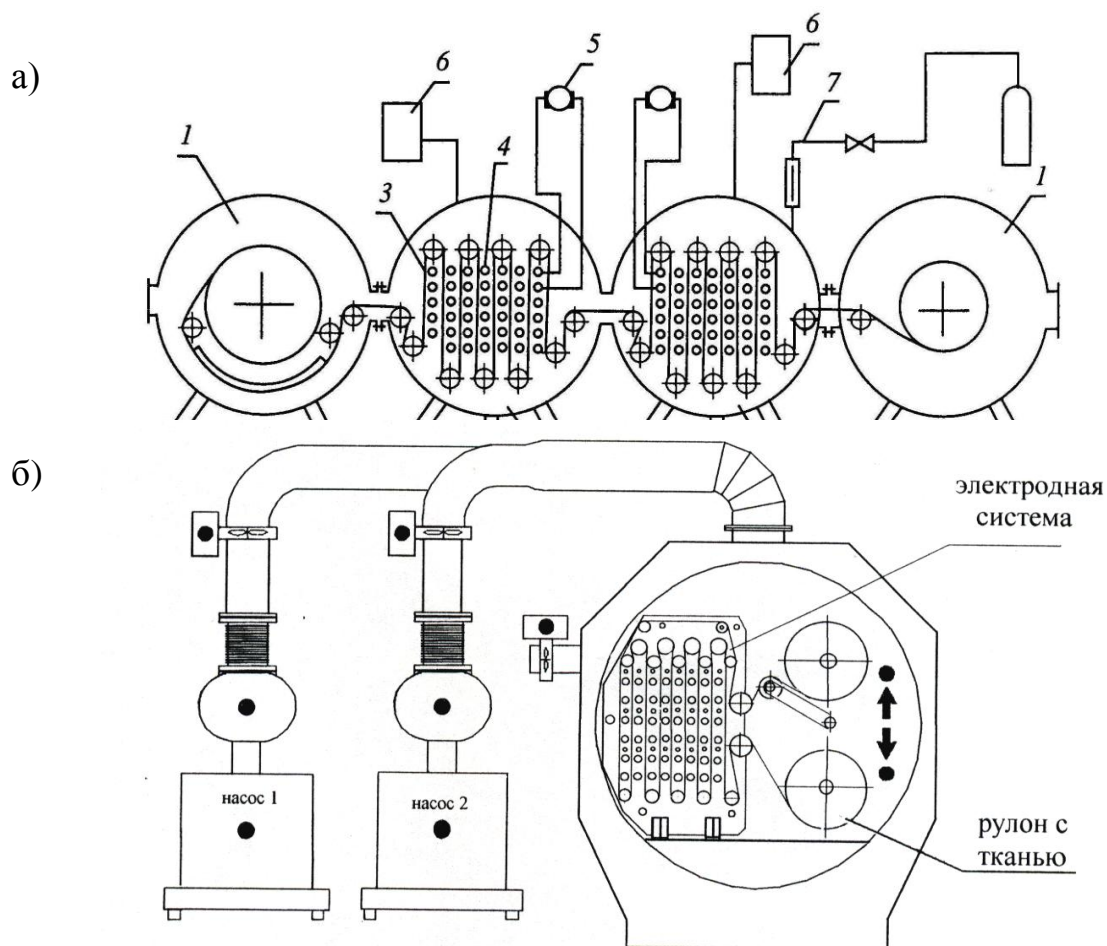


Рисунок 1.7. Принципиальные схемы образцов промышленного оборудования:

а – УПХ-140 (1 – раскатная и накатная камеры; 2 – рабочие камеры;

3 – обрабатываемая ткань; 4 – электродные системы; 5 – источник питания;

6 – контроль давления; 7 – система напуска газа; 8 – вакуумный насос);

б – KPR-270

1.5.6. Применение ионно-плазменных методов для получения тонких плёнок

Тонкие плёнки, представляющие собой слои вещества толщиной от долей нанометра до нескольких микрометров, обладают рядом особенностей атомно-кристаллической структуры, магнитных, электрических и других физических свойств. В тех случаях, когда говорят о поверхности твёрдого тела, обычно имеют в виду несколько самых верхних атомных слоёв кристалла, т.е. область толщиной

в несколько нанометров. При этом наличие поверхности может оказывать влияние на свойства и более глубоко лежащих слоёв. Если свойства твёрдых тел во многих случаях можно описать, опираясь на тот факт, что расположение атомов в кристаллах обладает периодичностью в трёх измерениях, то появление поверхности разрушает эту периодичность. Более того, в случае появления очень маленьких частиц периодичность может нарушаться уже в трёх измерениях [104, 105].

Тонкие плёнки представляют собой особый вид состояния конденсированных веществ, что обусловлено спецификой процесса их формирования: тонкие плёнки получаются конденсацией молекулярных или атомных потоков вещества на поверхности путём внедрения атомных частиц (ионов) в тонкий приповерхностный слой, химическим вакуумным осаждением, лазерной абляцией и т.д. [105].

Ионно-плазменные методы получения тонких плёнок широко распространены в технологии электронных средств благодаря своей универсальности и ряду преимуществ по сравнению с другими технологическими методами. Универсальность определяется тем, что с их помощью можно осуществлять различные технологические операции: формировать тонкие плёнки (в т.ч. декоративного и защитного назначения) на поверхности подложки, травить поверхность подложки с целью создания на ней заданного рисунка интегральной микросхемы, осуществлять очистку поверхности. К преимуществу ионно-плазменных методов относится высокая управляемость процессом; возможность получения плёнок тугоплавких материалов, а также химических соединений и сплавов заданного состава; лучшая адгезия плёнок к поверхности и т.д. [106].

Суть методов ионно-плазменного напыления тонких плёнок заключается в обработке поверхности мишени из нужного вещества ионами и выбивании атомов (молекул) из мишени. Энергия ионов при этом составляет величину порядка сотен и тысяч электрон-вольт. Образующийся атомный поток направляется на подложку, где происходит конденсация вещества и формируется плёнка [105]. Различают ионно-лучевое распыление, осуществляемое бомбардировкой мишени

пучком ускоренных ионов, сформированным в автономном ионном источнике, и собственно ионно-плазменное распыление, при котором мишень является одним из электродов в газоразрядной камере, и её бомбардировка осуществляется ионами, образующимися в результате газового разряда [105, 106].

Для распыления мишени используются ионы инертных газов (обычно аргон высокой чистоты). Источником ионов служит либо самостоятельный тлеющий разряд, либо плазма несамостоятельного разряда (дугового или высокочастотного). В настоящее время в производстве применяют различные процессы распыления, отличающиеся:

- характером питающего напряжения (постоянное, переменное, высокочастотное);
- способом возбуждения и поддержания разряда (автоэлектронная эмиссия, термоэмиссия, магнитное поле, электрическое высокочастотное поле);
- количеством электродов в газоразрядной камере (двухэлектродные, трёхэлектродные и многоэлектродные системы) [105].

Наиболее широко используются следующие ионно-плазменные методы получения тонких плёнок:

- катодное распыление;
- трёхэлектродная система распыления;
- магнетронное распыление [105, 106].

Катодное распыление. Конструкция установки для катодного распыления, изображённой на рисунке 1.8, состоит из газоразрядной камеры 1, в которую вводится рабочий газ под давлением 1 – 10 Па; катода 2, выполняющего функцию распыляемой мишени; анода 3 и закреплённой на нём подложки 4. Между анодом и катодом подаётся постоянное напряжение величиной несколько киловольт, обеспечивающее создание в межэлектродном пространстве электрического поля напряжённостью порядка 10^3 В/см. Анод заземлён, а отрицательное напряжение к нему подаётся через изолятор 5. Чтобы исключить загрязнение стеклянного колпака камеры, вблизи катода закрепляют экран 6 [105].

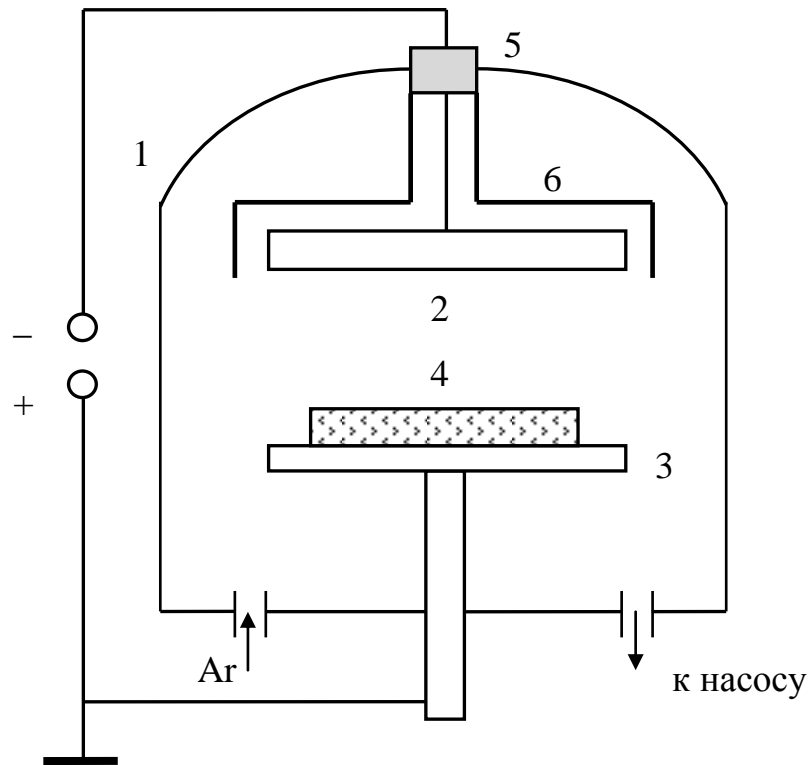


Рисунок 1.8. Схема установки для катодного распыления: 1 – газоразрядная камера, 2 – катод, 3 – анод, 4 – подложка, 5 – изолятор, 6 – защитный экран

Электрическое поле, существующее между катодом и анодом, ускоряет электроны, образующиеся в межэлектродном пространстве в результате фотоэмиссии из катода, автоэлектронной (полевой) эмиссии, воздействия космического излучения или других причин. Если энергия электронов превышает энергию ионизации молекул рабочего газа, то в результате столкновения электронов с молекулами газа возникает газовый разряд, то есть образуется газоразрядная плазма. Для того чтобы электрон мог набрать необходимую для ионизации газа энергию, ему требуется обеспечить минимально необходимую длину свободного пробега. Только при этом условии электрон, двигаясь без столкновений, способен увеличить свою энергию до нужной величины [105].

Если же длина свободного пробега электронов становится сравнимой с расстоянием между катодом и анодом, то основная часть электронов будет пролетать межэлектродное пространство без столкновений с молекулами

рабочего газа. Газоразрядная плазма погаснет. Эти два фактора и определяют нижний и верхний пределы давлений газа в камере [105].

Образующаяся в результате газового разряда плазма состоит из электронов, ионов и нейтральных молекул рабочего газа. Ионы под воздействием электрического поля ускоряются и бомбардируют катод-мишень. Если энергия ионов превышает энергию связи атомов мишени, то происходит её распыление. Кроме выбивания атомов с поверхности мишени, ионы способны выбить из неё вторичные электроны (вторичная электронная эмиссия). Эти вторичные электроны ускоряются и ионизируют молекулы рабочего газа; образующиеся при этом ионы бомбардируют мишень, вызывая вторичную электронную эмиссию, и процесс повторяется. Таким образом, газовый разряд поддерживает сам себя и поэтому называется самостоятельным тлеющим разрядом [105, 106].

С повышением тока, протекающего через газоразрядную плазму, увеличивается плотность ионного потока и интенсивность распыления мишени. При некоторой плотности потока, зависящей от условий охлаждения мишени, начинает проявляться термоэлектронная эмиссия. Ток в разряде возрастает, а сам разряд становится несамостоятельным, приобретая характер дугового разряда [106].

Для предотвращения перехода самостоятельного тлеющего разряда в дуговой высоковольтный источник питания должен иметь ограничения по мощности, а мишень интенсивно охлаждаться [105].

Важной особенностью катодного распыления является то, что в случае слабопроводящих подложек или при плохом контакте подложки с анодом на её поверхности может образовываться распределённый отрицательный заряд электронов. Потенциал подложки относительно заземлённого анода может достигать величины -100 В. Под влиянием электрического поля, созданного этим зарядом, возникает поток ионов остаточного газа, загрязняющий растущую на подложке плёнку, а также поток ионов рабочего газа, способствующий десорбции атомов и молекул с подложки. [105]

Трёхэлектродная система распыления. Для повышения чистоты получаемой на подложке плёнки процесс ионно-плазменного распыления необходимо проводить при как можно меньшем давлении рабочего газа. Однако, как уже отмечалось ранее, понижение давления приводит к тому, что при большой длине свободного пробега электронов вероятность их столкновения с атомами рабочего газа становится ничтожно малой, и газовый разряд гаснет. Поэтому для поддержания разряда в камере и обеспечения распыления мишени при низких давлениях необходимы специальные меры [105].

Одним из вариантов решения проблемы является применение трёхэлектродной системы распыления, изображённой на рисунке 1.9. В данной системе имеются три независимо управляемых электрода: термокатод, анод и распыляемая мишень, потенциал которой относительно термокатада составляет несколько киловольт [105].

По достижении в камере вакуума порядка 10^{-4} Па термокатод разогревают и в камеру через натекаТЕЛЬ подают инертный газ при давлении 0,05 – 1 Па. В результате термоэлектронной эмиссии с катода будут интенсивно испускаться электроны, ускоряющиеся вертикальным электрическим полем. При напряжении между термокатодом и анодом порядка 100 В возникает несамостоятельный газовый разряд; при этом разрядный ток достигает нескольких ампер. Мишень, имеющая отрицательный потенциал относительно катода, оттягивает на себя значительную часть ионов, образующихся в газовом разряде, и ускоряет их. В результате бомбардировки мишени ионами происходит её распыление, и распылённые атомы осаждаются на подложке, формируя тонкую плёнку [106].

Такие трёхэлектродные системы, в которых электрические цепи разряда и распыления разделены и управляются независимо друг от друга, обеспечивают гибкость управления процессом. Скорость осаждения составляет единицы нанометров в секунду, что в несколько раз превышает аналогичный показатель для двухэлектродной схемы катодного распыления.

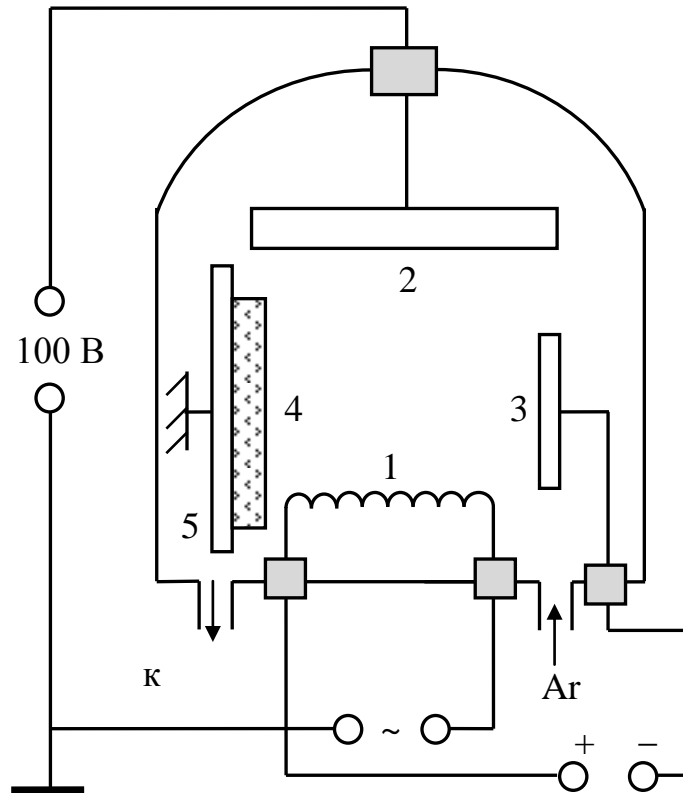


Рисунок 1.9. Трёхэлектродная система распыления: 1 – термокатод, 2 – анод, 3 – мишень, 4 – подложка, 5 – подложкодержатель

Дальнейшее развитие трёхэлектродных систем распыления привело к использованию автономных ионных источников. Ионный источник представляет собой газоразрядную камеру с термокатодом, в которую подаётся рабочий газ под давлением $\approx 0,5$ Па, что обеспечивает высокую концентрацию ионов. Газоразрядная камера отделена от камеры осаждения калиброванными отверстиями, благодаря чему обеспечивается перепад давлений, и давление в камере осаждения, где расположены мишень и подложка, составляет $\approx 0,015$ Па. Часть ионов поступает через отверстия в камеру осаждения, ускоряется и распыляет мишень. Такая конструкция позволяет увеличить скорость распыления мишени и повысить чистоту осаждаемых на подложке плёнок [105, 106].

Магнетронное распыление. Стремление снизить давление рабочего газа в камере и увеличить скорость распыления мишеней привело к созданию метода магнетронного распыления. Один из возможных вариантов схем магнетронного

распылителя представлен на рисунке 1.10. Мишень 1 является одновременно катодом распылительной системы. Постоянным магнитом 2 создаётся магнитное поле, силовые линии которого параллельны поверхности мишени. Выше кольцевого анода 3 располагается подложка (на рисунке не показана), на которой формируется плёнка из материала мишени [105].

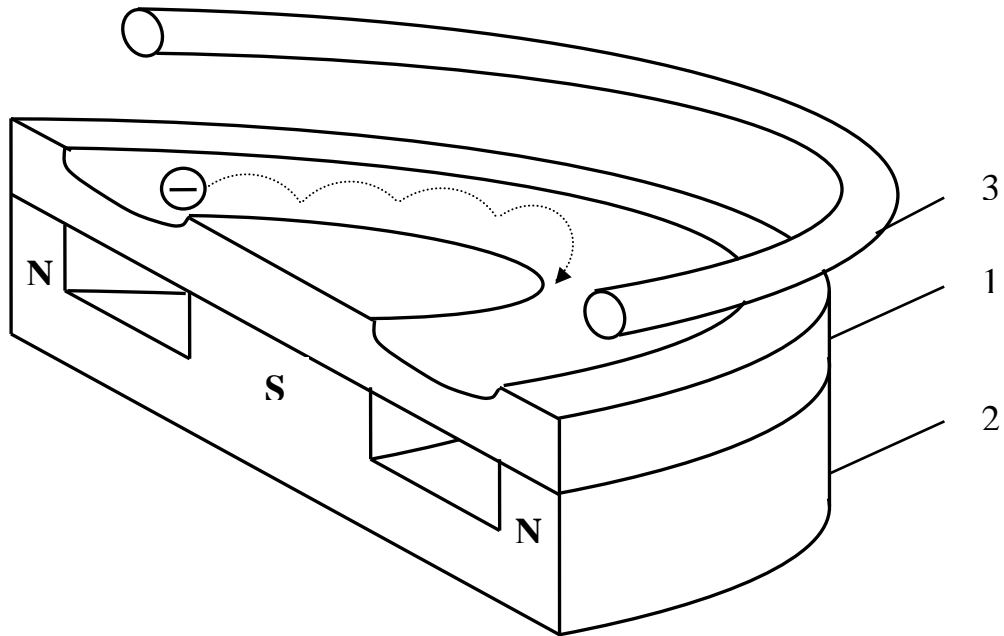


Рисунок 1.10. Схема установки для магнетронного распыления: 1 – мишень (катод), 2 – постоянный магнит, 3 – кольцевой анод

Отличительной особенностью магнетронного распылителя является наличие двух скрещенных полей – электрического и магнитного. Если из мишени-катода будет испускаться электрон (за счёт вторичной электронной эмиссии), то траектория его движения будет определяться действием на него этих полей. Под воздействием электрического поля электрон начнёт двигаться к аноду. Действие магнитного поля на движущийся заряд приведёт к возникновению силы Лоренца, направленной перпендикулярно скорости. Суммарное действие этих сил приведёт к тому, что в результате электрон будет двигаться параллельно поверхности мишени по сложной замкнутой траектории, близкой к циклоиде [105].

Важным здесь является то, что траектория движения замкнутая. Электрон будет двигаться по ней до тех пор, пока не произойдёт несколько столкновений его с атомами рабочего газа, в результате которых произойдёт их ионизация, а сам электрон, потеряв скорость, переместится за счёт диффузии к аноду. Таким образом, замкнутый характер траектории электрона резко увеличивает вероятность его столкновения с атомами рабочего газа. Это означает, что газоразрядная плазма может образовываться при значительно более низких давлениях, чем в методе катодного распыления. Значит, и плёнки, полученные методом магнетронного распыления, будут более чистыми [105].

Другое важное преимущество магнетронных систем обусловлено тем, что ионизация газа происходит непосредственно вблизи поверхности мишени. Газоразрядная плазма локализована вблизи мишени, а не распределена в межэлектродном пространстве, как в методе катодного распыления. В результате резко возрастает интенсивность бомбардировки мишени ионами рабочего газа, благодаря чему увеличивается скорость распыления мишени и, как следствие, скорость роста плёнки на подложке (скорость достигает нескольких десятков нм/с) [105].

Наличие магнитного поля не даёт электронам, обладающим высокой скоростью, долететь до подложки, не столкнувшись с атомами рабочего газа. Поэтому подложка не нагревается вследствие бомбардировки её вторичными электронами. Основным источником нагрева подложки является энергия, выделяемая при торможении и конденсации осаждаемых атомов вещества мишени, в результате чего температура подложки не превышает 100 – 200 °С. Это даёт возможность напылять плёнки на подложки из материалов с малой термостойкостью (пластики, полимеры, оргстекло и т.д.) [105].

Обобщая литературные данные, можно сделать вывод, что целесообразно исследовать возможность применения ионно-плазменных методов для получения тонких плёнок на поверхности рулонных стеновых материалов.

1.5.7. Характеристики свойств низкотемпературной плазмы как средства модификации рулонных материалов

Влияние низкотемпературной плазмы на полимерные материалы ограничивается в основном изменением их поверхностных свойств, в первую очередь гидрофильных и адгезионных. Наиболее важным в практическом отношении результатом воздействия низкотемпературной плазмы на полимерные материалы является изменение их адгезионных характеристик. Экспериментальным критерием характера поверхности является величина краевого угла смачивания, измеряемая лониометрическим методом для ряда жидкостей: полярных и неполярных. Значение краевого угла смачивания для модифицированных полимеров зависит от природы газовой фазы и условий обработки в плазме.

Увеличение тока разряда и времени обработки, например, при действии плазмы воздуха на полипропилен приводит к уменьшению краевого угла смачивания [52, 61]. Анализируя результаты исследований, проведённых Акуловой М.В. [48], Горбергом Б.Л. [49] и другими, можно сделать вывод, что даже кратковременная обработка в плазме в течение 5 – 10 с приводит к значительному уменьшению краевого угла смачивания, например, полиэтилентерфталатной плёнки дистиллированной водой. Десятисекундная обработка в плазме воздуха уменьшает угол смачивания полиэфирной пленки дистиллированной водой с 70 до 36 градусов, в плазме кислорода до 33, в плазме аргона до 49.

С точки зрения практического использования модифицированных полимеров важным является сохранение гидрофильности в течение длительного времени. Плазмохимическая обработка позволяет получить устойчивую гидрофилизацию. Например, для полипропилена она сохраняется и через 30 суток, а поверхность полиамида осталась гидрофильной и через 12 месяцев [34].

Такие свойства, которые обусловлены объёмными характеристиками материала (например, прочность), плазменная активация практически не затрагивает [52, 61]. При длительной обработке, высокой интенсивности плазмы и большом расходе плазмообразующего газа могут наблюдаться некоторые изменения прочности модифицируемого материала как в лучшую, так и в худшую сторону. В литературе отмечается также некоторое изменение сцепляемости и истирания полиэтиленовых и полипропиленовых волокон [62].

Таким образом, плазменная модификация стеновых рулонных материалов должна повысить их адгезионные свойства к клеящим веществам и гидрофильные свойства, что сделает возможным применение более дешёвых клеев, уменьшит время пропитки материала клеевыми составами, улучшит окрашиваемость рулонных стеновых материалов.

Процессы плазмохимической модификации как полимеров, так и натуральных волокон осуществляют с использованием низкотемпературной плазмы, которая должна отвечать следующим требованиям:

- эффективно (и устойчиво) менять поверхностные свойства обрабатываемого материала;
- не ухудшать объёмных (в том числе физико-механических) характеристик;
- не нагревать материал до температур, вызывающих его плавление или деструкцию.

Этим требованиям отвечает газоразрядная плазма пониженного давления (тлеющий разряд постоянного или переменного тока промышленной частоты).

Для неравновесной плазмы тлеющего разряда пониженного давления характерными являются следующие параметры [54]:

- температура рабочего газа составляет примерно 300К;
- температура ионов – от 300 до 1000 К.

Приведённые значения энергий активных частиц свидетельствуют о том, что плазма воздействует только на поверхность и тонкий поверхностный слой материала, толщина которого, по разным оценкам, составляет от 100 Å до

нескольких микрон. Основная же масса обрабатываемого материала не изменяется, сохраняя механические, физико-химические и электрофизические свойства [54].

1.6. Постановка задач исследования

Как следует из анализа проведённых исследований, актуальность разработки новых способов улучшения гидрофильных и адгезионных характеристик рулонных стеновых материалов представляется очевидной. На основании рассмотренных в данной работе литературных данных по рулонным стеновым материалам, возможным физическим и химическим способам их обработки с целью придания необходимых поверхностных свойств, методам решения аналогичных проблем в других отраслях были сделаны следующие выводы:

1. Для надёжного крепления многих видов рулонных стеновых материалов (в первую очередь тяжёлых видов обоев) применяются специальные клеевые составы, в ряде случаев довольно дорогие.

2. В то же время мало изучены другие способы улучшения адгезионной способности гидрофильных свойств этих материалов.

3. Для решения тех же проблем в других отраслях промышленности разработана и внедрена в производство плазмохимическая обработка.

4. Наиболее широко применяется низкотемпературная плазма тлеющего разряда – например, для обработки тканей, полимерных плёнок, пластмассовых изделий, волокон для фибробетонов и др.

5. Получаемые в результате плазмохимической обработки эффекты обусловлены травлением поверхности материала, действием наведённых диполей, образованием новых групп и осаждением различных соединений на обрабатываемой поверхности.

Сформулируем цель работы: улучшение гидрофильных и адгезионных характеристик рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе с помощью тлеющего разряда без повышения себестоимости их производства.

В результате плазменной активации изменяются преимущественно поверхностные свойства материала, а объёмные остаются практически без изменений. Данный факт позволяет утверждать, что при предлагаемом способе модифицирования рулонных стеновых материалов с помощью тлеющего разряда не произойдёт сколь-нибудь значительного ухудшения их прочностных свойств вследствие деструкции. Однако известны данные, что при интенсивной модификации в течение длительного времени ухудшение свойств материалов обусловлено именно их деструкцией под действием плазмы.

Задачи исследования:

- 1) исследование влияния тлеющего разряда на гидрофильные, адгезионные и декоративные свойства рулонных стеновых материалов;
- 2) исследование влияния тлеющего разряда на прочностные свойства рулонных стеновых материалов вследствие их возможной деструкции;
- 3) исследование сохранности полученных эффектов во времени;
- 4) разработка рациональных режимов плазменной активации рулонных стеновых материалов, выявление наиболее значимых для получения требуемого эффекта параметров тлеющего разряда;
- 5) разработка научно-обоснованных рекомендаций по технологии производства рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе с улучшенными свойствами, обработанных в плазме тлеющего разряда;
- 6) обоснование технико-экономической эффективности применения плазменной активации рулонных стеновых материалов при их производстве.

Решение этих и некоторых других вопросов позволит получить рулонные стеновые материалы, обладающие повышенной гидрофильностью и адгезионной способностью при взаимодействии с клеевыми составами, благодаря чему будет улучшена их окрашиваемость, увеличена долговечность окраски и её

устойчивость к внешним воздействиям. Увеличение адгезии создаст возможность использования более дешёвых клеевых составов при монтаже таких материалов.

ГЛАВА 2. ВЫБОР ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Как показано в главе 1, в настоящее время в качестве основы при производстве рулонных стеновых материалов часто используется флизелин [9, 10]. Данный материал в силу своего состава и структуры имеет ряд важных преимуществ перед бумагой [12, 13]. Кроме того, флизелин может быть применён как самостоятельный материал для оклеивания поверхностей под последующую их покраску [10].

В данной работе в качестве основного объекта исследования был выбран ремонтный флизелин (артикул 02065, плотность 65г/м^2 , изготовитель ООО «Арт»). Также для ряда исследований использовались виниловые обои под покраску на флизелиновой основе с нанесённым на неё рельефным слоем ПВХ-пасты по ГОСТ 6810-2002 (тип 2, профильные, марка М-2, артикул 2538-1, изготовитель ООО «Эрисманн»).

Плазмообразующим газом в большинстве исследований в данной работе являлся воздух. Также была показана возможность применения метана для проведения плазменной обработки рулонных стеновых материалов.

В качестве оклеиваемых поверхностей для определения адгезионных свойств модифицированных рулонных стеновых материалов при их взаимодействии с клеевыми составами использовались бетон и дерево. Бетонные образцы изготавливались из мелкозернистого бетона по методике ГОСТ 22685-89 [107] в форме кубов со стороной 100 мм, вяжущее для них (портландцемент марки М500) соответствовало ГОСТ 30515-97 [108]. В качестве деревянных образцов использовались строганные сосновые доски с гладкой поверхностью.

При исследовании адгезионных свойств рулонных стеновых материалов к различным поверхностям использовались два различных клеевых состава из

числа представленных на рынке: клей «Мастер», относящийся к низшей ценовой категории (ЗАО «НПП Рогнеда», Россия), содержащий модифицированный крахмал, и более дорогой клей «Quelyd» (Франция), изготовленный также на основе модифицированного крахмала с бактерицидными и противогрибковыми добавками. Оба клеевых состава предназначены для монтажа обоев на флизелиновой основе и непосредственно флизелина.

2.2. Установка для обработки рулонных материалов в тлеющем разряде

Для обработки рулонных стеновых материалов использовалась специальная установка лабораторного типа (рисунок 2.1), созданная на кафедре технологии приборов и материалов электронной техники (ТПиМЭТ) Ивановского государственного химико-технологического университета.

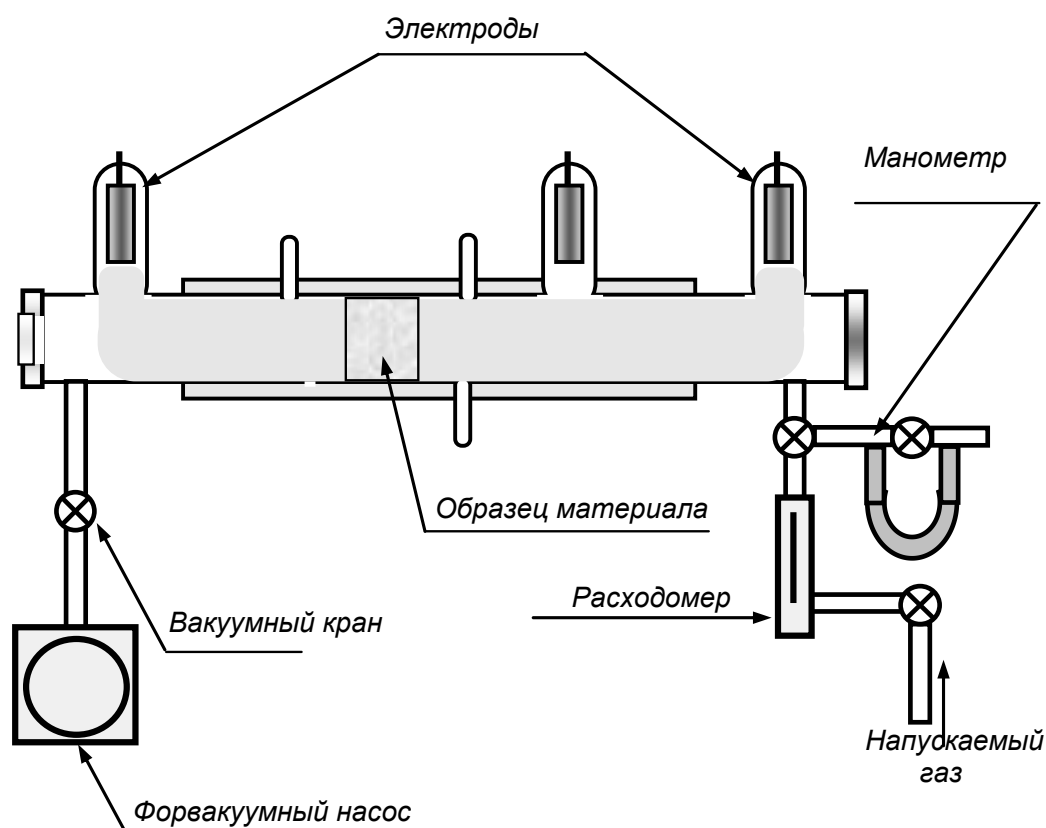


Рисунок 2.1. Схема экспериментальной установки тлеющего разряда

Установка включает в себя вакуумную систему и электрическую цепь, необходимую для зажигания разряда. Цилиндрический реактор, выполненный из стекла марки С52-1, имеет диаметр внутренней части 3 см.

Откачка воздуха из системы производится с помощью масляного форвакуумного насоса 2НВР-5ДМ, работающего от сети переменного тока промышленной частоты напряжением 380 В. Предварительный контроль вакуума в системе осуществляется с помощью вакуумметра ВИТ-1А, датчиком для которого служит манометрическая лампа ПМТ-2. Давление измеряется U-образным манометром, а расход газа – капиллярным расходомером, предварительно откалиброванным методом газовой бюретки при нормальных условиях по рабочим газам. Для регулирования линейной скорости потока газа и его давления в системе предусмотрен газовый натекатель. Рабочими жидкостями расходомера и манометра является силиконовое масло, которое предварительно обезгаживалось газовой горелкой до полного прекращения газовыделений при давлении 1 Па. Абсолютная точность измерения давления составляет 5 Па, а расхода газа – $1 \cdot 10^{17}$ молекул/с (что соответствует линейной скорости потока газа 30 см/с).

Питание электрического разряда (рисунок 2.2) производится от сети переменного тока промышленной частоты напряжением 220 В [103]. В электрическую цепь последовательно включены лабораторный автотрансформатор 2, повышающий трансформатор 3 и диодный мост 4 (рис. 2.2), за счёт чего на электроды подаётся постоянный (выпрямленный) регулируемый ток высокого напряжения.

Для защиты от оплавления и сгорания обрабатываемого материала в случае большой длительности и интенсивности обработки на установке предусмотрена система термостатирования.

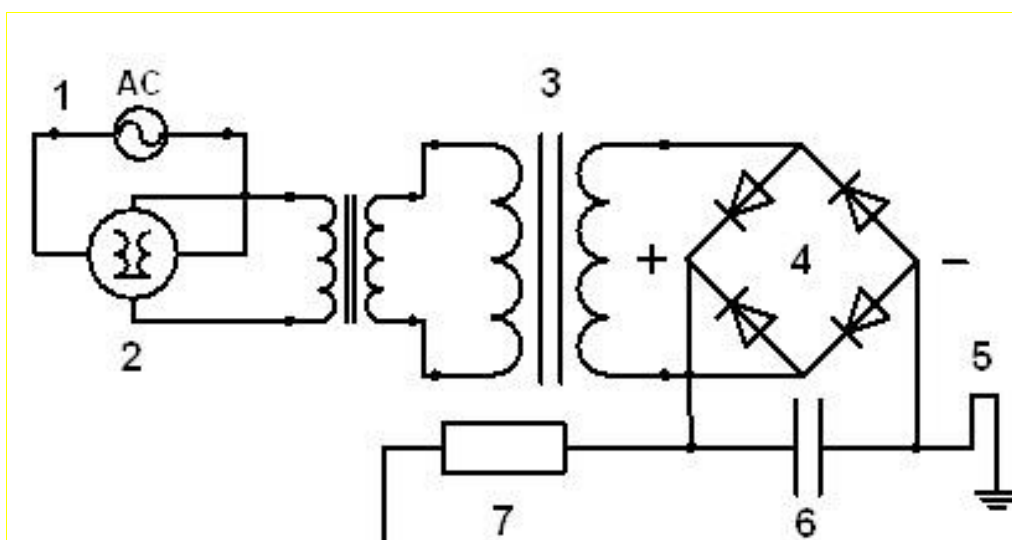


Рисунок 2.2. Электрическая схема питания разряда:

1 – источник переменного тока; 2 – ЛАТР; 3 – повышающий трансформатор 100 В/10 кВ; 4 – диодный мост; 5 – заземление (катод);
6 – ёмкостный фильтр; 7 – балластное сопротивление

Для определения гидрофильных (смачиваемости и водопоглощения) и адгезионных свойств использовались образцы флизелина размером 95x30 мм, а образцы виниловых обоев под покраску – размером 93x30 мм. Образец обрабатываемого материала располагался в виде кольца по образующей внутренней части реактора в зоне положительного столба разряда постоянного тока. Для определения прочностных свойств использовались образцы материала размером 190x15 мм.

Система изолировалась от атмосферы, после чего проводилась откачка воздуха до давления 10 Па. Затем напускался плазмообразующий газ (воздух или метан) до необходимого давления в диапазоне 50 – 200 Па. Подачей высокого напряжения между электродами зажигался разряд с силой тока в пределах 20 – 100 мА. Обработка рулонного стенового материала продолжалась в течение фиксированного промежутка времени (15 – 300 с). Поскольку вследствие сравнительно небольших времён обработки не возникала угроза горения или оплавления образцов, температура обрабатываемой поверхности не

контролировалась. После плазменной обработки образец рулонного стенового материала извлекался из реактора и использовался в дальнейших исследованиях.

2.3. Определение гидрофильных свойств рулонных стеновых материалов

Количественная оценка изменения гидрофильных свойств образцов рулонных стеновых материалов, обработанных в тлеющем разряде, по сравнению с контрольными образцами, не подвергавшимися обработке, проводилась по времени смачиваемости либо краевому углу смачивания по дистиллированной воде, а также водопоглощению и капиллярной впитываемости.

2.3.1. Определение смачиваемости рулонных стеновых материалов

Оценку смачиваемости рулонного стенового материала проводили контактным способом по времени растекания капли воды [109] с помощью лабораторного стенда, изображённого на рисунке 2.3. Вода для этого и дальнейших испытаний соответствовала ГОСТ 6709-72 [110].

Исследуемый образец помещался на предметный столик 8. На поверхность образца с помощью пипетки наносили каплю смачивающей жидкости, закрывали фоном 9. Регистрация изображения производилась веб-камерой 3, подключённой к компьютеру.

Регулировка изображения по вертикали осуществлялась винтом 14, по горизонтали винтами 13, резкость и чёткость контролировались с помощью винта настройки 12. Яркость и контрастность создавали рассеивателем света 10 и устройством подсветки 11.

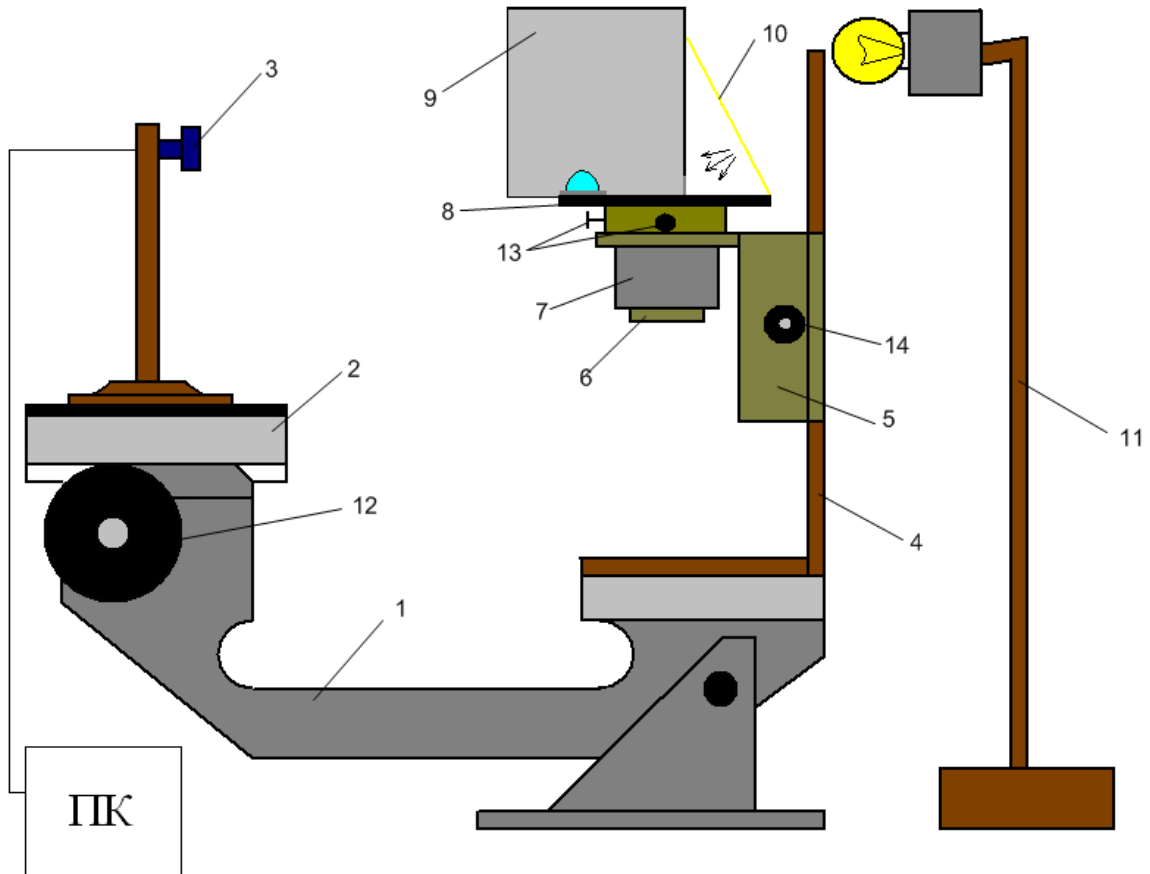


Рисунок 2.3. Принципиальная схема установки по измерению углов смачивания: 1 – основание, 2 – столик для веб-камеры, 3 – веб-камера, 4 – рейка, 5 – устройство вертикального перемещения, 6 – устройство горизонтального перемещения, 7 – втулка, 8 – предметный столик, 9 – фон, 10 – рассеиватель света, 11 – устройство подсветки, 12 – регулировка положения камеры, 13 – регулировка положения образца по горизонтали, 14 – регулировка положения образца по вертикали

Процесс растекания капли фиксировали с помощью цифровой камеры с частотой съёмки 30 кадров/с. Время растекания капли (исчезновение её зеркальной поверхности) замерялось секундомером при просмотре замедленной съёмки. Для каждого испытуемого образца измерялось три времени смачиваемости, по значениям которых вычислялся средний результат.

Для образцов с гидрофобной поверхностью измерение времени смачиваемости не позволяет количественно оценить величину изменения гидрофобных свойств материала. В таком случае более объективным критерием степени гидрофобности является угол смачивания, измеряемый между поверхностью образца и касательной к поверхности капли воды в месте контакта с поверхностью образца. В данном случае использовался тот же лабораторный стенд, что и для определения времени смачивания (рисунок 2.3).

В результате получали изображение, показанное на рис. 2.4, а, которое обрабатывалось с помощью свободно распространяемого программного обеспечения «Транспортир» (рисунок 2.4, б).

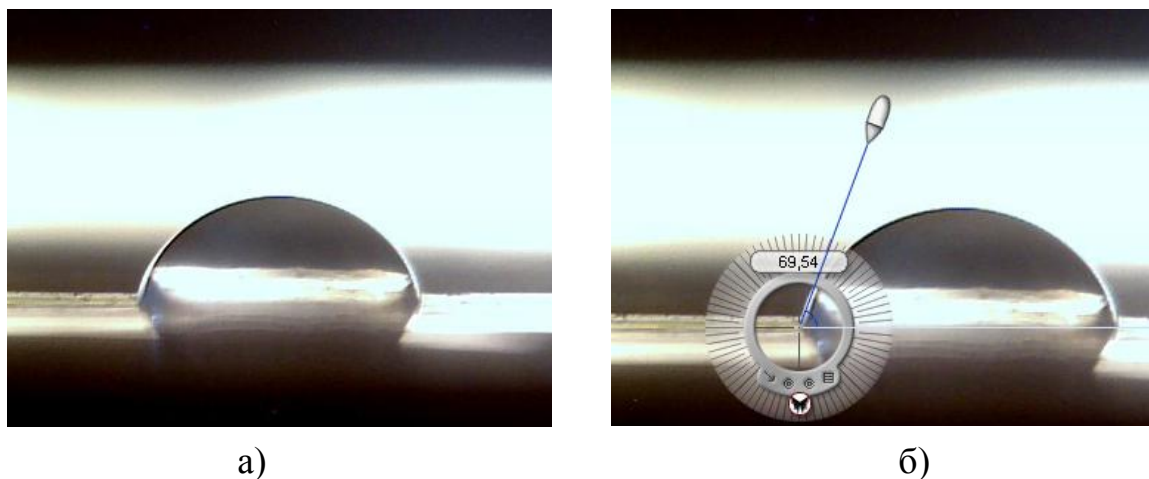


Рисунок 2.4. Изображение, полученное с помощью веб-камеры (а), и обработанное для измерения углов смачивания (б)

2.3.2. Определение водопоглощения рулонных стеновых материалов

Для определения водопоглощения из материала вырезались образцы размером 47x20 мм, взвешивались на аналитических весах с точностью до 10^{-5} г и затем помещались в дистиллированную воду на 60 секунд. После выдержки

данные образцы вынимали, помещали на фильтровальную бумагу, отжимали один раз валиком, проводили их взвешивание и вычисляли процент поглощённой образцами воды от их массы в сухом состоянии.

Водопоглощение $V_{\text{П}}$ (%) вычисляли по формуле:

$$V_{\text{П}}=100(m_{\text{В}} - m_{\text{с}})/m_{\text{с}}, \quad (2.1)$$

где: $m_{\text{В}}$ – масса увлажнённой пробы;

$m_{\text{с}}$ – масса пробы до увлажнения (начальная масса), г.

Водопоглощение определялось по методике, предложенной в работе [34].

2.3.3. Определение капиллярной впитываемости рулонных стеновых материалов

Для определения капиллярной впитываемости использовался метод Клемма (ГОСТ 12602-93. Бумага и картон. Определение капиллярной впитываемости. Метод Клемма) [111]. Испытуемый образец помещался в ванночку с дистиллированной водой на глубину 1 см, и через 10 мин измерялась высота подъёма воды в капилляре образца с точностью до 1 мм. В соответствии с [111] испытание материалов с высокой капиллярной впитываемостью допустимо проводить за более короткое время. Для облегчения визуального наблюдения процесса подъёма жидкости в воду добавлялся краситель феноловый красный (рисунок 2.5).

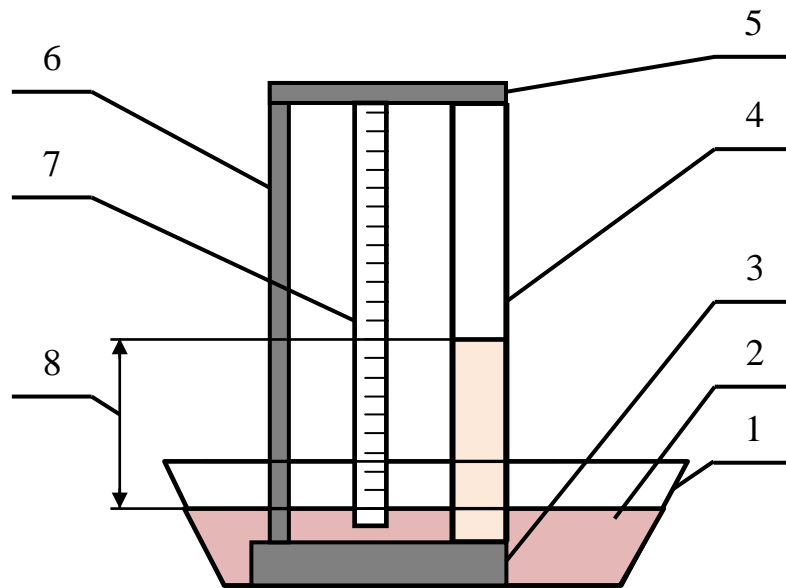


Рисунок 2.5. Приспособление для определения капиллярной впитываемости:
 1 – ёмкость для впитываемой жидкости, 2 – окрашенная жидкость, 3 – основание,
 4 – испытуемый образец, 5 – кронштейн для закрепления образца, 6 – стойка,
 7 – мерная шкала, 8 – высота подъёма жидкости

2.4. Определение прочности сцепления (адгезии) рулонного материала с оклеиваемой поверхностью

Испытание образцов флизелина и виниловых обоев под покраску на прочность сцепления с поверхностями дерева и бетона проводилось на лабораторной отрывной установке (рисунок 2.6).

Исследуемые образцы имели размер 95x30 мм, в том числе приклеиваемая поверхность составляла 75x30 мм. Для корректного сопоставления результатов обработанные в плазме и контрольные образцы с одинаковыми условиями эксперимента наклеивались на одинаковые грани дерева или бетона, после чего выдерживались 3 – 7 суток (в соответствии с рекомендациями завода-изготовителя клея срок высыхания клеевого состава составляет 1 сутки). К свободному краю наклеенного рулонного материала прикладывали направленную

перпендикулярно поверхности наклеивания силу, после чего по шкале динамометра определяли величину усилия, при котором происходил отрыв образцов от оклеенной ими поверхности.

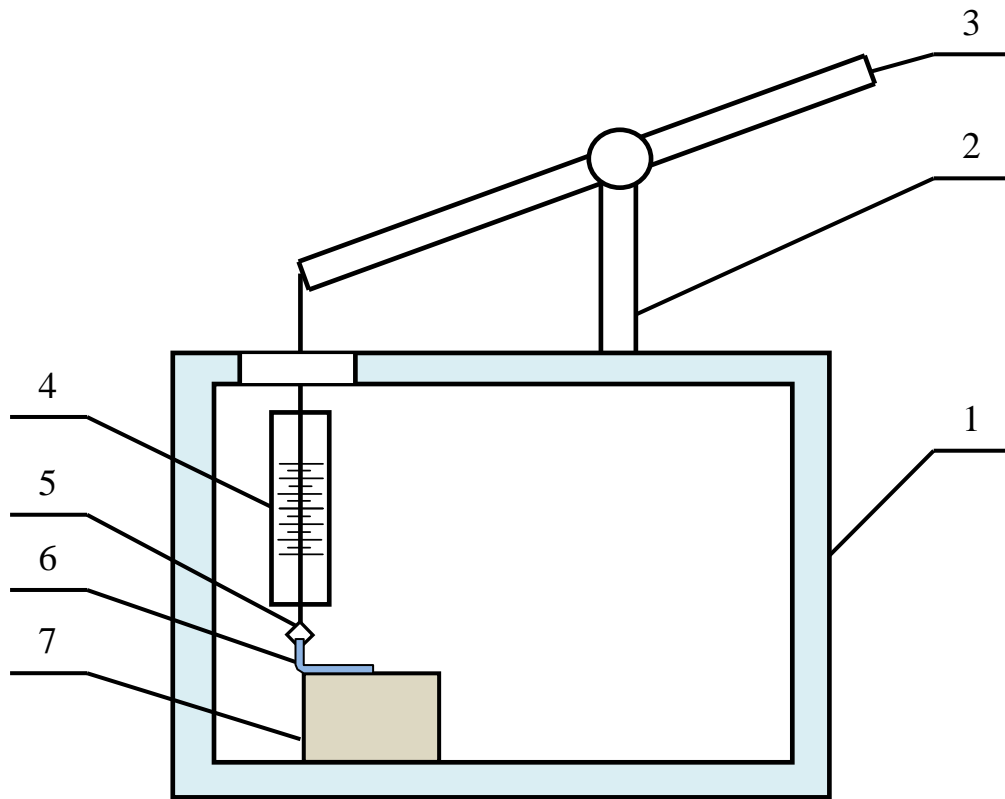


Рисунок 2.6. Приспособление для определения прочности приклеивания рулонных стеновых материалов к различным поверхностям:

1 – корпус, 2 – стойка, 3 – механический рычаг, 4 – пружинный динамометр, 5 – устройство захвата, 6 – образец рулонного материала, 7 – материал для наклеивания образца (дерево или бетон)

2.5. Определение прочностных характеристик рулонного материала

Изменение прочностных характеристик рулонных материалов под действием тлеющего разряда определялось при испытании на разрыв в соответствии с ГОСТ ИСО 1924-1-96 [112]. Образец материала размером 190x15

мм помещался в захватные приспособления разрывной машины РТ-250 (рисунок 2.7), после чего производилось его равномерное нагружение до разрыва, и фиксировалось разрушающее усилие F (Н).

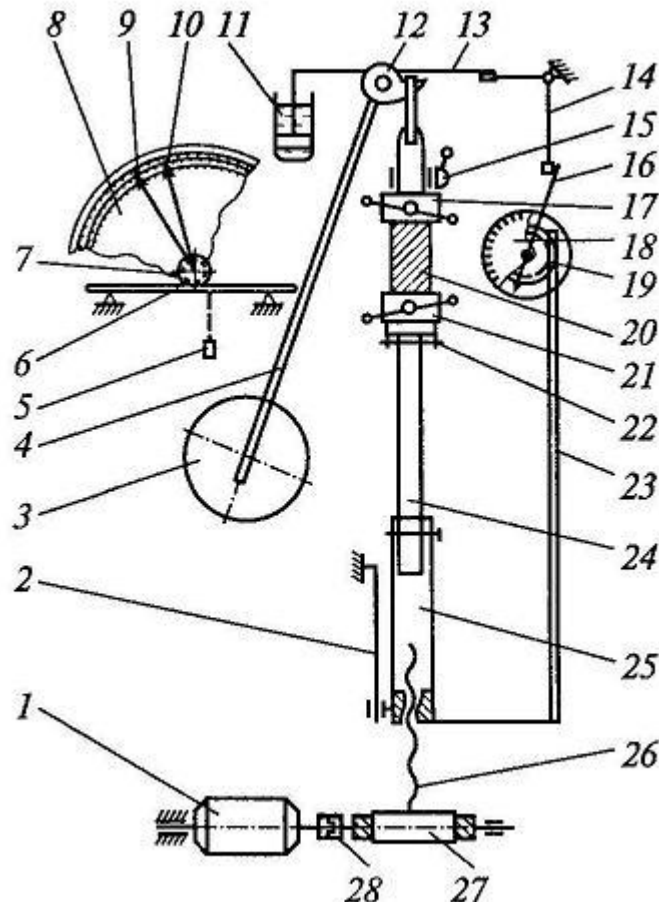


Рисунок 2.7. Принципиальная схема разрывной машины РТ-250: 1 – электродвигатель; 2 – направляющая; 3 – груз маятника; 4 – маятник; 5 – груз шкалы; 6 – зубчатая рейка; 7, 19 – зубчатые колёса; 8 – шкала нагрузки; 9 – ведущая стрелка; 10 – контрольная стрелка; 11 – амортизатор; 12 – грузовой рычаг; 13, 14 – корректирующие устройства; 15 – рукоятка верхнего зажима; 16 – указатель; 17 – верхний зажим; 18 – шкала удлинения; 20 – элементарная проба материала; 21 – нижний зажим; 22 – рамка нижнего зажима; 23 – рейка; 24 – верхний шток; 25 – нижний шток; 26 – винт; 27 – червячный редуктор; 28 – муфта

Полученное значение сравнивалось с контрольным (для необработанных образцов). Для достижения достаточной степени точности проводилось 10 испытаний. Разрушающее усилие выражалось числом, округлённым до:

0,1 Н при F до 50 Н;

1 Н при F свыше 50 до 500Н [112].

Прочность при растяжении (Н/мм) вычисляют по формуле

$$S = \frac{F}{w}, \quad (2.2)$$

где w – ширина испытуемого образца, мм [112].

2.6. Выбор режимов обработки материала в тлеющем разряде.

Планирование эксперимента

В главе 1 отмечается, в число задач исследования входит изучение влияния тлеющего разряда на гидрофильные свойства рулонных стеновых материалов: смачиваемость, водопоглощение, капиллярная впитываемость. В ходе эксперимента контролируются 3 фактора: время обработки материала, ток разряда и давление плазмообразующего газа. В соответствии с поставленной задачей необходимо провести исследование влияния на гидрофильные свойства флизелина (смачиваемость, водопоглощение, капиллярную впитываемость) каждого из изменяемых параметров разряда при постоянных значениях двух других параметров, т.е. провести однофакторный эксперимент.

Также одной из задач исследования является поиск оптимальных режимов плазменной активации рулонных стеновых материалов. Следовательно, необходимо проведение трёхфакторного эксперимента, где будут изменяться время обработки, давление и ток разряда одновременно.

Названные факторы удовлетворяют следующим требованиям [113]:

- 1) факторы управляемы, т.е. имеется возможность поддерживать их на заданном уровне;
- 2) факторы операциональны, т.е. определены операции, устанавливающие их значения;
- 3) факторы однозначны – непосредственно воздействуют на объект;
- 4) совокупность факторов однозначна и независима.

Прежде чем приступить к экспериментам, оценим трудоёмкость поставленной задачи и организуем проведение опытов таким образом, чтобы их число было минимально возможным без снижения достоверности получаемых данных.

Чтобы выявить влияние каждого из факторов, нужно задать ему не менее четырёх – пяти различных значений или вариантов (уровней). Но для этого необходимо провести весьма большое количество экспериментов [114], которое определяется произведением уровней изучаемых факторов. Если число уровней n одинаково, то объём эксперимента N (не считая повторения каждого из опытов в идентичных условиях для получения устойчивых средних значений) при трёхфакторном дисперсионном анализе равен

$$N = n^3. \quad (2.3)$$

При таком числе опытов в эксперименте встречаются все возможные сочетания уровней изучаемых факторов. В этом случае эксперимент называется полным факторным экспериментом (ПФЭ) [115]. Такое количество экспериментов обычно провести не удаётся, и исследователи, как правило, вынуждены ограничиваться лишь незначительной их частью. Сокращения экспериментов чаще всего проводятся за счёт:

- а) исследования только части существенных факторов;
- б) уменьшения числа вариантов каждого из факторов;
- в) исследования влияния каждого из факторов только при некоторых частных значениях других факторов [114].

Эксперимент, в котором пропущены некоторые сочетания уровней, называется дробным факторным экспериментом (ДФЭ).

Сокращение перебора уровней всегда приводит к потере части информации. Поэтому при ДФЭ важно так спланировать эксперимент, чтобы терялась наименее существенная при данной постановке задачи информация. Особенно широко используются ДФЭ, в которых теряется лишь информация о взаимодействиях изучаемых факторов. Это правомерно в тех случаях, когда эффекты взаимодействия заведомо отсутствуют или настолько малы, что их можно не учитывать [115].

Рассмотрим трёхфакторный дисперсионный анализ при одинаковом числе уровней n для каждого фактора. Как уже было отмечено в формуле (2.3), полный перебор сочетаний уровней факторов потребует проведения n^3 опытов. Число опытов можно значительно сократить, если воспользоваться ДФЭ по схеме латинского квадрата. При применении латинского квадрата обычно исходят из предположения, что эффекты взаимодействия между факторами незначимы [115].

Будем задавать 4 уровня значений для каждого из контролируемых факторов. При этом проведение полного факторного эксперимента потребует постановки $4^3=64$ уникальных по значениям параметров разряда опытов для каждой из измеряемых характеристик. Для достижения достаточной степени точности каждый из опытов необходимо провести минимум 3 – 4 раза. С учётом того, что процесс откачки реактора, последующей обработки образца и непосредственно само испытание занимают порядка 25 – 30 минут для каждого опыта, для проведения полного факторного эксперимента только по исследованию изменения гидрофильных свойств флизелина потребуется $64 \cdot 4 \cdot 0,5=128$ часов. Проведение же дробного факторного эксперимента позволит сократить число уникальных по параметрам разряда опытов до 16 и сохранить при этом приемлемую для решения поставленной задачи точность получаемой информации.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НА СВОЙСТВА РУЛОННЫХ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ФЛИЗЕЛИНОВОЙ ОСНОВЕ

Как было отмечено в главе 1, применение плазменной обработки является одним из наиболее эффективных способов модифицирования поверхностных свойств различных волокнистых материалов органического происхождения. Однако исследования влияния низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на изменение свойств поверхности рулонных стеновых материалов не проводились.

В данной части работы одной из основных задач являлось изучение влияния низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на гидрофильные свойства рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе – такие, как смачиваемость, водопоглощение, капиллярная впитываемость. Также в число задач данной части работы входило исследование изменения адгезионных и прочностных свойств рулонных стеновых материалов в результате плазменного воздействия.

3.1. Исследование изменения смачиваемости флизелина в зависимости от параметров его обработки в плазме тлеющего разряда

Время смачиваемости является одной из важных характеристик, определяющих скорость пропитки материала клеевыми и красящими составами [32, 34, 109].

В данной части работы проводилось исследование изменения смачиваемости ремонтного флизелина в зависимости от одного из параметров разряда. В процессе эксперимента изменялось время обработки, давление плазмообразующего газа либо ток разряда при фиксированных значениях двух

других параметров. Обработка рулонного материала проводилась по методике, описанной в пункте 2.3.1 главы 2. В качестве объектов сравнения выступали необработанные образцы.

При исследовании изменения смачиваемости в зависимости от времени обработки материала ток разряда составил 100 мА, давление плазмообразующего газа (воздуха) – 100 Па. Время обработки составляло 15 – 120 с.

Из приведённых в таблице 3.1 и на рисунке 3.1 данных видно, что уже малая (15-секундная) обработка приводит к существенному снижению времени смачиваемости. Отметим, что для необработанных образцов время смачиваемости определить не удалось: капля, нанесённая на поверхность необработанного образца, не впитывалась на протяжении как минимум 12 минут, и испарение капли происходило быстрее, чем её впитывание. Некоторое насыщение достигается при времени обработки порядка 90 секунд, при котором время смачиваемости уменьшается в 3 раза по сравнению со смачиваемостью образцов, подвергнутых 15-секундной обработке. Вероятно, данные закономерности можно объяснить тем, что в процессе обработки структура поверхности изменяется, разрыхляется, что и приводит к изменению смачиваемости во времени.

Таблица 3.1. Изменение смачиваемости ремонтного флизелина в зависимости от времени обработки в тлеющем разряде

| Время обработки в тлеющем разряде, с | Смачиваемость, с |
|--------------------------------------|------------------|
| 0 (необработанные образцы) | >720* |
| 15 | 0,92 |
| 30 | 0,56 |
| 45 | 0,45 |
| 60 | 0,36 |
| 90 | 0,28 |
| 120 | 0,33 |

*За указанное время растекания капель не произошло.

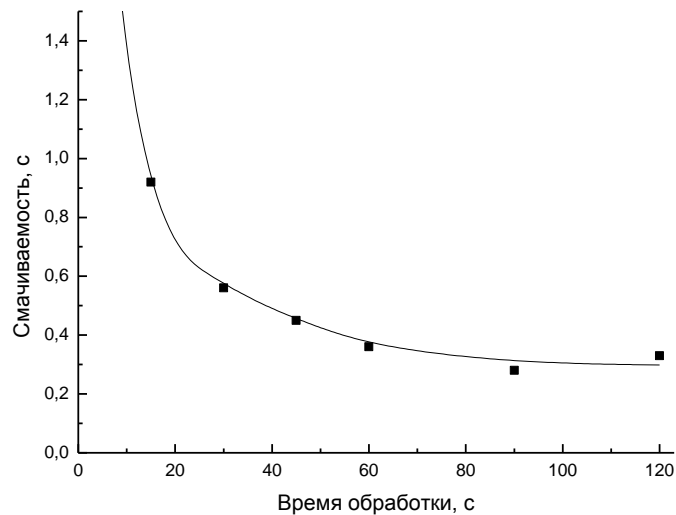


Рисунок 3.1. Изменение смачиваемости ремонтного флизелина в зависимости от времени обработки в тлеющем разряде (ток разряда – 100 мА, плазмообразующий газ – воздух при давлении 100 Па)

При исследовании изменения смачиваемости в зависимости от тока разряда время обработки флизелина в плазме составило 90 с, давление плазмообразующего газа (воздуха) – 100 Па. Полученные результаты (таблица 3.2, рисунок 3.2) свидетельствуют о том, что время смачиваемости при увеличении тока разряда с 20 до 100 мА имеет устойчивую тенденцию к снижению (в 3,3 раза). Выявленная закономерность может быть объяснена тем, что с ростом тока разряда растёт и концентрация заряженных частиц, а следовательно, травление поверхности обрабатываемого материала происходит более интенсивно.

Таблица 3.2. Изменение смачиваемости ремонтного флизелина в зависимости от тока разряда

| Ток разряда, мА | Смачиваемость, с |
|----------------------------|------------------|
| 0 (необработанные образцы) | >720 |
| 20 | 0,87 |
| 40 | 0,49 |
| 80 | 0,38 |
| 100 | 0,28 |

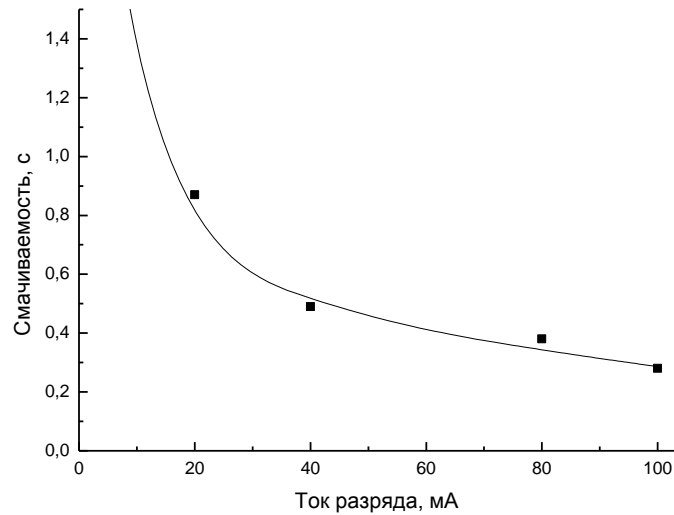


Рисунок 3.2. Изменение смачиваемости ремонтного флизелина в зависимости от тока разряда (время обработки – 90 с, плазмообразующий газ – воздух при давлении 100 Па)

При исследовании изменения смачиваемости в зависимости от давления плазмообразующего газа (воздуха) время обработки флизелина в плазме составило 90 с, ток разряда – 40 мА. Время смачиваемости образцов при этом выходит на стационарные значения порядка 0,4 – 0,6 с (таблица 3.3, рисунок 3.3), отклонения от которых не являются существенными. Таким образом, изменение давления плазмообразующего газа в исследуемых интервалах (50 – 200 Па) не оказывает существенного влияния на смачиваемость материала.

Таблица 3.3. Изменение смачиваемости ремонтного флизелина в зависимости от давления плазмообразующего газа

| Давление плазмообразующего газа, Па | Смачиваемость, с |
|-------------------------------------|------------------|
| 0 (необработанные образцы) | >720 |
| 50 | 0,49 |
| 100 | 0,49 |
| 150 | 0,35 |
| 200 | 0,47 |

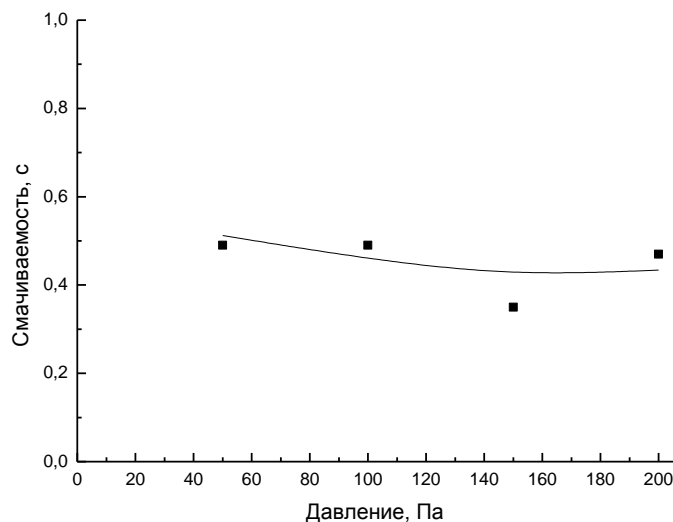


Рисунок 3.3. Изменение смачиваемости ремонтного флизелина в зависимости от давления плазмообразующего газа (время обработки – 90 с, ток разряда – 40 мА, воздух)

Анализ приведённых данных позволяет сделать вывод: увеличение продолжительности и интенсивности обработки в тлеющем разряде приводит к уменьшению времени смачиваемости рулонного стенового материала.

3.2. Исследование изменения водопоглощения флизелина в зависимости от параметров его обработки в плазме тлеющего разряда

Известно, что изменение водопоглощения полимерных материалов в результате обработки низкотемпературной плазмой тлеющего разряда может модифицировать их технологические и эксплуатационные свойства [32, 34].

В данной части работы проводилось исследование изменения водопоглощения ремонтного флизелина в зависимости от одного из параметров разряда. В процессе эксперимента изменялось время обработки, давление

плазмообразующего газа либо ток разряда при фиксированных значениях двух других параметров. Обработка рулонного материала проводилась по методике, описанной в пункте 2.3.2 главы 2. В качестве объектов сравнения выступали необработанные образцы.

При исследовании зависимости изменения водопоглощения от времени обработки материала ток разряда составил 100 мА, давление плазмообразующего газа (воздуха) – 100 Па. Время обработки составляло 15 – 120 с.

Зависимость водопоглощения ремонтного флизелина от времени обработки в тлеющем разряде приведена в таблице 3.4 и на рисунке 3.4.

Таблица 3.4. Изменение водопоглощения ремонтного флизелина в зависимости от времени обработки в тлеющем разряде

| Время обработки в тлеющем разряде, с | Водопоглощение, % |
|--------------------------------------|-------------------|
| 0 (необработанные образцы) | 88,6 |
| 15 | 168,4 |
| 30 | 164,1 |
| 45 | 176,0 |
| 60 | 165,6 |
| 90 | 174,7 |
| 120 | 153,1 |

Данные таблицы 3.4 и рисунка 3.4 свидетельствуют, что уже при кратковременной (15-секундной) обработке наблюдается двукратное увеличение водопоглощения рулонного материала по сравнению с необработанными образцами. Увеличение времени обработки свыше 15 секунд не приводит к дальнейшему существенному изменению водопоглощения. Таким образом, можно утверждать, что водопоглощение выходит на стационарное значение уже при малых временах обработки.

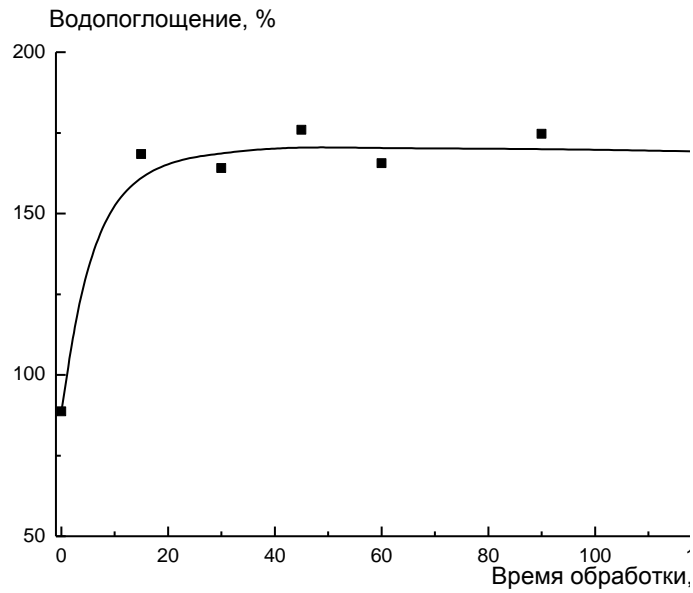


Рисунок 3.4. Изменение водопоглощения ремонтного флизелина в зависимости от времени обработки в тлеющем разряде (ток разряда – 100 мА, плазмообразующий газ – воздух при давлении 100 Па)

При исследовании изменения водопоглощения флизелина в зависимости от тока разряда время обработки материала в плазме составило 90 с, давление плазмообразующего газа (воздуха) – 100 Па. Результаты, представленные в таблице 3.5 и на рисунке 3.5, свидетельствуют о двукратном росте водопоглощения обработанных образцов по сравнению с необработанными. Увеличение тока разряда свыше 20 мА не приводит к существенному изменению водопоглощения флизелина.

Таблица 3.5. Изменение водопоглощения ремонтного флизелина в зависимости от тока разряда

| Ток разряда, мА | Водопоглощение, % |
|----------------------------|-------------------|
| 0 (необработанные образцы) | 88,6 |
| 20 | 173,7 |
| 40 | 184,0 |
| 80 | 179,2 |
| 100 | 174,7 |

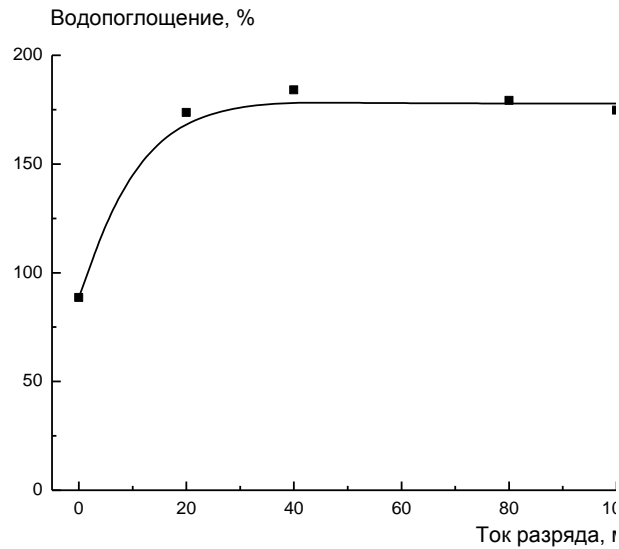


Рисунок 3.5. Изменение водопоглощения ремонтного флизелина в зависимости от тока разряда (время обработки – 90 с, плазмообразующий газ – воздух при давлении 100 Па)

При исследовании изменения водопоглощения в зависимости от давления плазмообразующего газа (воздуха) время обработки флизелина в плазме составило 90 с, ток разряда – 40 мА. Из представленных в таблице 3.6 и на рисунке 3.6 данных видно, что с ростом давления от 50 до 200 Па происходит увеличение водопоглощения материала в 1,2 раза. При этом водопоглощение обработанных в плазме образцов в 2 – 2,3 раза превышает водопоглощение флизелина, не подвергавшегося плазменному воздействию.

Таблица 3.6. Изменение водопоглощения ремонтного флизелина в зависимости от давления плазмообразующего газа

| Давление плазмообразующего газа, Па | Водопоглощение, % |
|-------------------------------------|-------------------|
| 0 (необработанные образцы) | 88,6 |
| 50 | 170,9 |
| 100 | 184,0 |
| 150 | 176,6 |
| 200 | 203,7 |

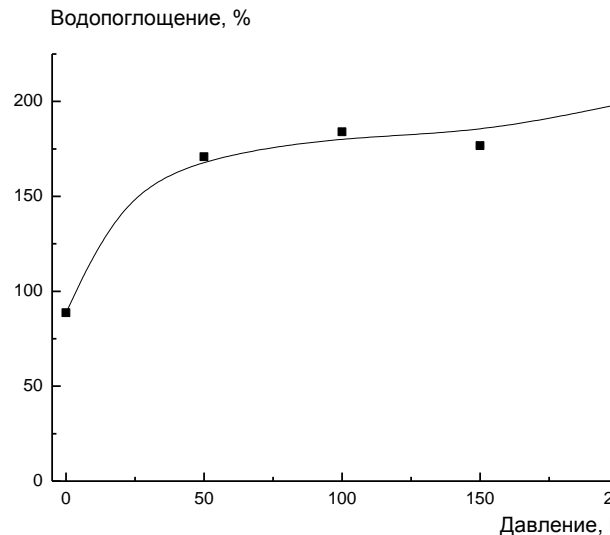


Рисунок 3.6. Изменение водопоглощения ремонтного флизелина в зависимости от давления плазмообразующего газа (время обработки – 90 с, ток разряда – 40 мА, воздух)

Анализ приведённых данных позволяет сделать вывод: увеличение продолжительности и интенсивности обработки в тлеющем разряде приводит к росту (в среднем двукратному по сравнению с необработанными образцами) водопоглощения флизелина.

3.3. Исследование изменения капиллярной впитываемости флизелина в зависимости от параметров его обработки в плазме тлеющего разряда

В данной части работы проводилось исследование изменения капиллярной впитываемости ремонтного флизелина в зависимости от одного из параметров разряда. В процессе эксперимента изменялось время обработки, давление плазмообразующего газа либо ток разряда при фиксированных значениях двух других параметров. Обработка рулонного материала проводилась по методике, описанной в пункте 2.3.3 главы 2, в соответствии с ГОСТ 12602-93[111]. Высота

подъёма жидкости измерялась за 5, 7 и 10 мин. В качестве объектов сравнения выступали необработанные образцы.

При исследовании зависимости изменения капиллярной впитываемости от времени обработки материала ток разряда составил 100 мА, давление плазмообразующего газа (воздуха) – 100 Па. Время обработки составляло 15 – 120 с.

Зависимость капиллярной впитываемости ремонтного флизелина от времени обработки в тлеющем разряде приведена в таблице 3.7 и на рисунке 3.7.

Таблица 3.7. Изменение капиллярной впитываемости ремонтного флизелина в зависимости от времени обработки в тлеющем разряде

| Время обработки в тлеющем разряде, с | Высота подъёма жидкости, мм | | |
|--------------------------------------|-----------------------------|----------|-----------|
| | за 5 мин | за 7 мин | за 10 мин |
| 0 (необработанные образцы) | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 65 | 73 | 82 |
| 30 | 71 | 80 | 85 |
| 45 | 72 | 81 | 85 |
| 60 | 71 | 83 | 85 |
| 90 | 73 | 83 | 88 |
| 120 | 75 | 83 | 88 |

На основании приведённых данных можно сделать вывод, что уже кратковременная обработка в тлеющем разряде приводит к значительному изменению капиллярной впитываемости флизелина, в то время как в капиллярах необработанного образца подъём жидкости не происходит вообще. При дальнейшем увеличении времени обработки наблюдается медленный рост капиллярности, а при его достижении величины 90 с изучаемая величина выходит на стационарное значение.

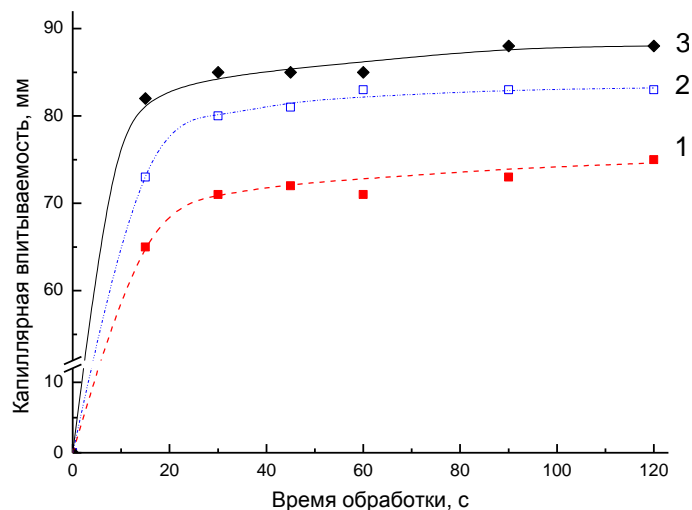


Рисунок 3.7. Изменение капиллярной впитываемости ремонтного флизелина в зависимости от времени обработки в тлеющем разряде (ток разряда – 100 мА, плазмообразующий газ – воздух при давлении 100 Па):

1 – высота подъёма жидкости за 5 мин, 2 – то же за 7 мин, 3 – то же за 10 мин

При исследовании изменения капиллярной впитываемости флизелина в зависимости от тока разряда время обработки материала в плазме составило 90 с, давление плазмообразующего газа (воздуха) – 100 Па. Результаты, представленные в таблице 3.8 и на рисунке 3.8, свидетельствуют об устойчивом росте капиллярной впитываемости с увеличением тока разряда от 20 до 100 мА.

Таблица 3.8. Изменение капиллярной впитываемости ремонтного флизелина в зависимости от тока разряда

| Ток разряда, мА | Высота подъёма жидкости, мм | | |
|----------------------------|-----------------------------|----------|-----------|
| | за 5 мин | за 7 мин | за 10 мин |
| 0 (необработанные образцы) | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 66 | 73 | 84 |
| 40 | 65 | 73 | 83 |
| 80 | 67 | 75 | 85 |
| 100 | 73 | 83 | 88 |

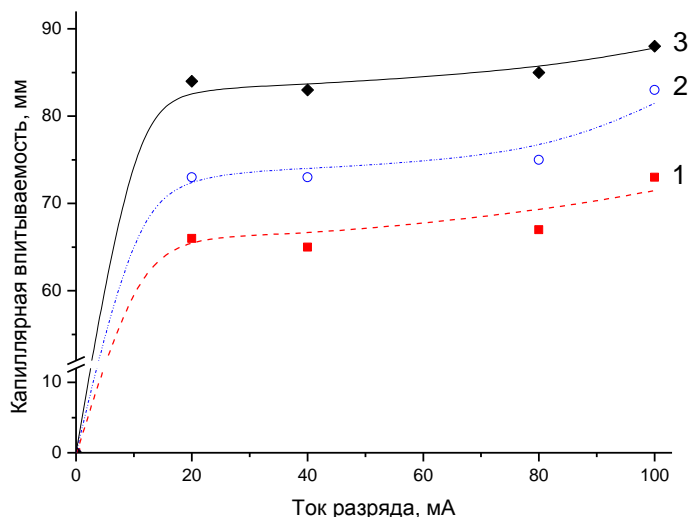


Рисунок 3.8. Изменение капиллярной впитываемости ремонтного флизелина в зависимости от тока разряда (время обработки – 90 с, плазмообразующий газ – воздух при давлении 100 Па):

1 – высота подъёма жидкости за 5 мин, 2 – то же за 7 мин, 3 – то же за 10 мин

При исследовании изменения капиллярной впитываемости в зависимости от давления плазмообразующего газа (воздуха) время обработки флизелина в плазме составило 90 с, ток разряда – 40 мА. Из представленных в табл. 3.9 и на рис. 3.9 данных видно, что с ростом давления от 50 до 200 Па имеет место незначительное (в 1,05 – 1,1 раза) увеличение капиллярной впитываемости.

Таблица 3.9. Изменение капиллярной впитываемости ремонтного флизелина в зависимости от давления плазмообразующего газа

| Давление плазмообразующего газа, Па | Высота подъёма жидкости, мм | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|----------|-----------|
| | за 5 мин | за 7 мин | за 10 мин |
| 0 (необработанные образцы) | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 64 | 75 | 85 |
| 100 | 65 | 73 | 83 |
| 150 | 68 | 75 | 86 |
| 200 | 70 | 79 | 88 |

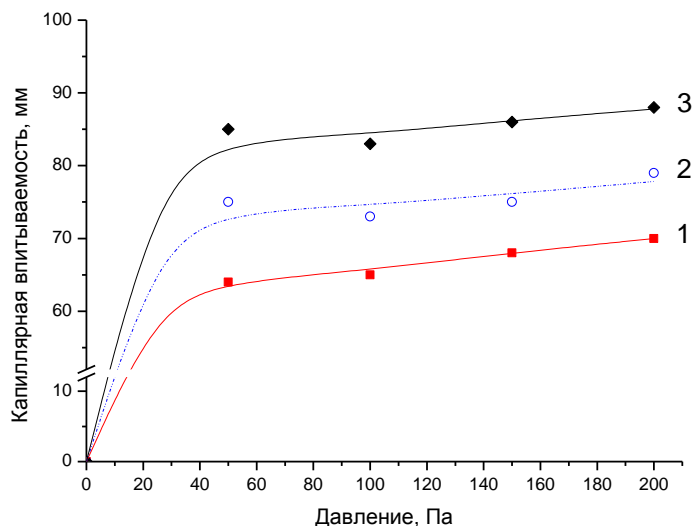


Рисунок 3.9. Изменение капиллярной впитываемости ремонтного флизелина в зависимости от давления плазмообразующего газа (время обработки – 90 с, ток разряда – 40 мА, воздух):

1 – высота подъёма жидкости за 5 мин, 2 – то же за 7 мин, 3 – то же за 10 мин

Анализ приведённых данных позволяет сделать вывод: увеличение продолжительности и интенсивности обработки в тлеющем разряде приводит к росту капиллярной впитываемости флизелина. Наиболее важным для скачкообразного изменения указанного свойства является факт обработки материала в плазме, в то время как изменение параметров разряда оказывает на величину капиллярной впитываемости несущественное влияние.

3.4. Исследование сохранения во времени гидрофильных свойств материала, полученных при плазменной обработке

С точки зрения практического применения важно, чтобы свойства рулонных стеновых материалов, полученные под действием тлеющего разряда, полностью либо частично сохранялись в течение времени. Поэтому в данной части работы

проводилось исследование изменения гидрофильных характеристик (смачиваемости, водопоглощения, капиллярной впитываемости) ремонтного флизелина, обработанного в тлеющем разряде, непосредственно после обработки и через 10 и 110 суток. Время обработки образцов составило от 15 до 120 с, ток разряда – 100 мА, давление плазмообразующего газ (воздуха) – 100 Па. Результаты сравнивались с данными для необработанных образцов (таблицы 3.10 – 3.13).

Таблица 3.10. Изменение смачиваемости и водопоглощения ремонтного флизелина в течение 10 суток после обработки в тлеющем разряде

| Время обработки в тлеющем разряде, с | Смачиваемость, с, измеренная: | | Водопоглощение, %, измеренное: | |
|--------------------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|
| | непосредственно после обработки | через 10 суток | непосредственно после обработки | через 10 суток |
| 0 (необработанные образцы) | >720* | | 88,6 | |
| 15 | 0,92 | 1,56 | 168,4 | 186,9 |
| 30 | 0,56 | 0,88 | 164,1 | 195,6 |
| 45 | 0,45 | 0,46 | 176,0 | 182,3 |
| 60 | 0,36 | 0,41 | 165,6 | 184,4 |
| 90 | 0,28 | 0,39 | 174,7 | 157,1 |

*За указанное время растекания капель не произошло.

Таблица 3.11. Изменение смачиваемости и водопоглощения ремонтного флизелина в течение 110 суток после обработки в тлеющем разряде

| Время обработки в тлеющем разряде, с | Смачиваемость, с, измеренная: | | Водопоглощение, %, измеренное: | |
|--------------------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|
| | непосредственно после обработки | через 110 сут. | непосредственно после обработки | через 110 сут. |
| 0 (необработанные образцы) | >720* | | 88,6 | |
| 90 | 0,28 | 0,78 | 174,7 | 161,4 |
| 120 | 0,33 | 0,61 | 153,1 | 164,5 |

*За указанное время растекания капель не произошло.

Таблица 3.12. Изменение капиллярной впитываемости ремонтного флизелина в течение 10 суток после обработки в тлеющем разряде

| Время обработки в тлеющем разряде, с | Высота подъёма жидкости, мм, измеренная: | | | | | |
|--------------------------------------|--|----------|-----------|----------------|----------|-----------|
| | непосредственно после обработки | | | через 10 суток | | |
| | за 5 мин | за 7 мин | за 10 мин | за 5 мин | за 7 мин | за 10 мин |
| 0 (необработанные образцы) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 65 | 73 | 82 | 66 | 74 | 84 |
| 30 | 71 | 80 | 85 | 72 | 81 | 88 |
| 45 | 72 | 81 | 85 | 72 | 82 | 86 |
| 60 | 71 | 83 | 85 | 74 | 84 | 86 |
| 90 | 73 | 83 | 88 | 71 | 80 | 90 |

Таблица 3.13. Изменение капиллярной впитываемости ремонтного флизелина в течение 110 суток после обработки в тлеющем разряде

| Время обработки в тлеющем разряде, с | Высота подъёма жидкости, мм, измеренная: | | | | | |
|--------------------------------------|--|----------|-----------|-----------------|----------|-----------|
| | непосредственно после обработки | | | через 110 суток | | |
| | за 5 мин | за 7 мин | за 10 мин | за 5 мин | за 7 мин | за 10 мин |
| 0 (необработанные образцы) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 90 | 73 | 83 | 88 | 69 | 78 | 90 |
| 120 | 75 | 83 | 88 | 70 | 78 | 89 |

Анализ приведённых данных позволяет сделать следующий вывод: гидрофильные свойства, приобретённые флизелином в результате его плазменной активации, с течением времени несколько ухудшаются, но остаются существенно лучше, чем для необработанных образцов. Так, время смачиваемости материала возрастает по прошествии 10 суток в среднем в 1,4 раза, 110 суток – в 2,3 раза по сравнению с обработанными образцами, не подвергавшимися хранению перед измерением исследуемого свойства. Поверхность необработанных образцов флизелина является несмачиваемой (таблицы 3.10, 3.11).

Водопоглощение как за 10, так и за 110 суток хранения на воздухе практически не изменилось.

Капиллярная впитываемость ремонтного флизелина, подвергнутого плазменной активации, по прошествии 10 суток не изменилась; через 110 суток наблюдалось её снижение на 5 – 7%, что также не является существенным. В капиллярах необработанных образцов подъём жидкости зафиксирован не был.

Обобщая приведённые данные, можно заключить, что при хранении на воздухе ремонтного флизелина, обработанного в плазме, наблюдается «эффект старения», характерный и для других полимерных материалов, о чём упоминалось в главе 1 по данным литературы [33, 82]. Было найдено увеличение времени смачиваемости и уменьшение капиллярной впитываемости, однако и по прошествии трёх месяцев значения гидрофильных характеристик оставались существенно лучше исходных. Таким образом, в силу устойчивости получаемого эффекта во времени применение тлеющего разряда для модифицирования свойств рулонных стеновых материалов оправданно и технологически реализуемо.

3.5. Исследование влияния низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на адгезию рулонных стеновых материалов с различными клеями к оклеиваемым поверхностям с учётом «эффекта хранения»

Улучшение адгезионных характеристик рулонных стеновых материалов при их взаимодействии с клеевым составом и оклеиваемой поверхностью позволит обеспечить более надёжную фиксацию материала.

В данной части работы проводилось исследование влияния плазменной обработки на адгезионные свойства рулонных стеновых материалов (ремонтного флизелина и виниловых обоев под покраску на флизелиновой основе) к поверхности дерева и бетона при взаимодействии с различными клеевыми составами («QUELYD» и «Мастер») в соответствии с методикой, описанной в

пункте 2.4 главы 2. Рулонный материал подвергался обработке в тлеющем разряде в течение 90 с, ток разряда при этом составлял 100 мА, давление плазмообразующего газа (воздуха) – 100 Па. Параметры разряда для данного исследования были подобраны из следующих соображений: при времени обработки 90 с все гидрофильные характеристики выходят на стационарное значение (прекращается уменьшение времени смачиваемости, увеличение водопоглощения и капиллярности); рост тока разряда приводит к незначительному увеличению наблюдаемого эффекта; изменение же давления плазмообразующего газа не оказывает сколь-нибудь существенного влияния на степень гидрофильности материала. Поскольку адгезионная способность материала при взаимодействии с клеем и оклеиваемой поверхностью обусловлена его гидрофильными свойствами, выбор режимов обработки для исследования адгезионных свойств целесообразно провести, основываясь на данных об изменении смачиваемости, водопоглощения и капиллярности в зависимости от параметров разряда. Объектами для сравнения выступали необработанные образцы. На одну поверхность дерева или бетона наклеивались образцы одного материала одним клеем – как обработанные в плазме (непосредственно после обработки), так и не подвергавшиеся плазменному воздействию, благодаря чему сопоставление результатов корректно. Отрыв образцов от оклеенной поверхности производился через 7 суток после наклеивания.

Также было проведено исследование сохранения полученного эффекта во времени: обработанные в плазме образцы флизелина наклеивались на поверхность бетона через 21 сутки после обработки. Отрыв образцов производился также через 7 суток после их наклеивания. Результаты испытаний приведены в таблицах 3.14 – 3.17 и на рисунках 3.10 – 3.13.

Таблица 3.14. Изменение адгезии ремонтного флизелина к бетонной поверхности с использованием различных клеевых составов под действием тлеющего разряда

| Характеристика образцов | Средняя сила отрыва (Н) для образцов, наклеенных клеем: | |
|---|---|----------|
| | «QUELYD» | «Мастер» |
| Необработанные | 6,0 | 3,0 |
| Обработанные и наклеенные непосредственно после обработки | 8,5 | 8,1 |
| Обработанные и наклеенные через 21 сутки | 6,4 | 3,4 |

Таблица 3.15. Изменение адгезии ремонтного флизелина к деревянной поверхности с использованием различных клеевых составов под действием тлеющего разряда

| Характеристика образцов | Средняя сила отрыва (Н) для образцов, наклеенных клеем: | |
|---|---|----------|
| | «QUELYD» | «Мастер» |
| Необработанные | 3,4 | 2,8 |
| Обработанные и наклеенные непосредственно после обработки | 7,3 | 4,8 |

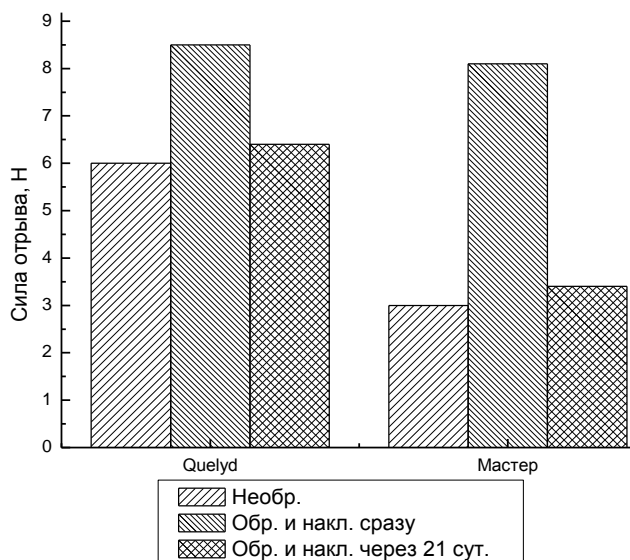


Рисунок 3.10. Сила отрыва необработанных и обработанных образцов флизелина, наклеенных на бетонную поверхность различными клеевыми составами, с учётом изменения во времени (время обработки – 90 с, ток разряда – 100 мА, плазмообразующий газ – воздух при давлении 100 Па)

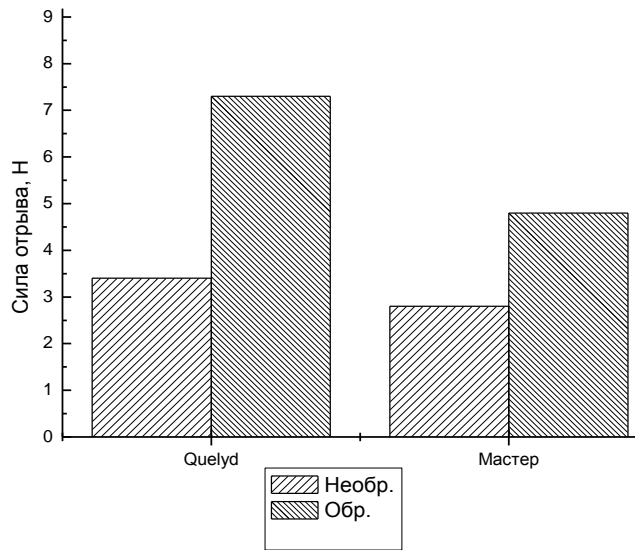


Рисунок 3.11. Сила отрыва необработанных и обработанных образцов флизелина, наклеенных на деревянную поверхность различными клеевыми составами (время обработки – 90 с, ток разряда – 100 мА, плазмообразующий газ – воздух при давлении 100 Па).

Таблица 3.16. Изменение адгезии виниловых обоев под покраску к бетонной поверхности с использованием различных клеевых составов под действием тлеющего разряда

| Характеристика образцов | Средняя сила отрыва (Н) для образцов, наклеенных клеем: | |
|---|---|----------|
| | «QUELYD» | «Мастер» |
| Необработанные | 3,5 | 2,0 |
| Обработанные и наклеенные непосредственно после обработки | 6,9 | 2,8 |

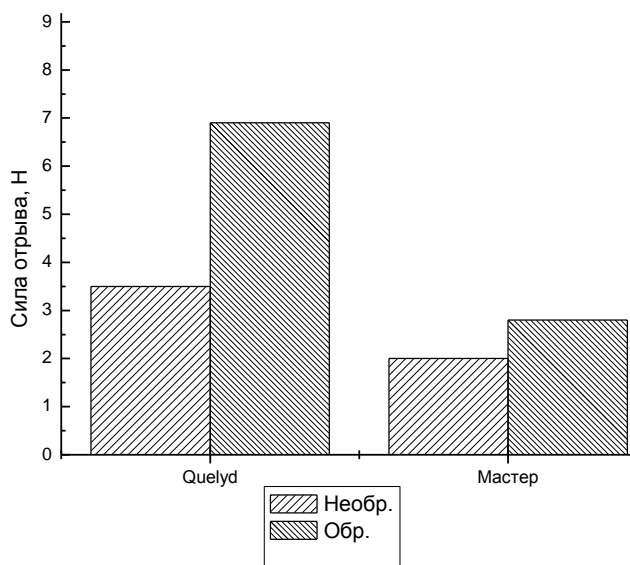


Рисунок 3.12. Сила отрыва необработанных и обработанных образцов виниловых обоев под покраску, наклеенных на бетонную поверхность различными клеевыми составами (время обработки – 90 с, ток разряда – 100 мА, плазмообразующий газ – воздух при давлении 100 Па).

Таблица 3.17. Изменение адгезии виниловых обоев под покраску к деревянной поверхности с использованием различных клеевых составов под действием тлеющего разряда

| Характеристика образцов | Средняя сила отрыва (Н) для образцов, наклеенных клеем: | |
|---|---|----------|
| | «QUELYD» | «Мастер» |
| Необработанные | 7,1 | 4,0 |
| Обработанные и наклеенные непосредственно после обработки | 8,5 | 5,6 |

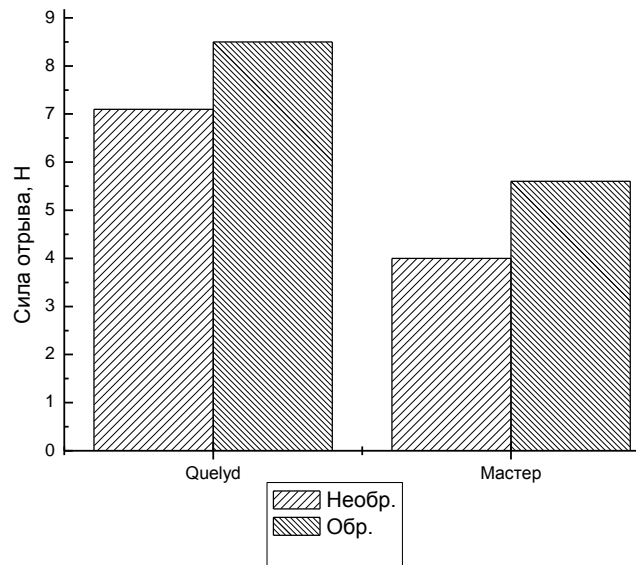


Рисунок 3.13. Сила отрыва необработанных и обработанных образцов виниловых обоев под покраску, наклеенных на деревянную поверхность различными клеевыми составами (время обработки – 90 с, ток разряда – 100 мА, плазмообразующий газ – воздух при давлении 100 Па).

Приведённые в таблицах 3.14 – 3.17 и на рисунках 3.10 – 3.13 данные свидетельствуют об улучшении адгезионных свойств рулонных стеновых материалов в результате их плазменной активации: для обработанных в тлеющем разряде и наклеенных различными клеями на деревянную либо бетонную поверхность образцов сила отрыва в 1,2 – 2,7 раза выше, чем для необработанного материала. Улучшенные адгезионные свойства частично сохраняются и во времени. Так для образцов флизелина, наклеенных через 21 сутки после обработки в плазме, сила отрыва от поверхности бетона составила 75% (с клеем «QUELYD») и 42% (с клеем «Мастер») от значения, полученного при испытании образцов, наклеенных непосредственно после обработки. Это составляет величину, на 10% большую, чем для образцов, не подвергавшихся воздействию тлеющего разряда.

3.6. Исследование влияния низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на прочностные характеристики рулонных стеновых материалов

В данной части работы исследовалось влияние низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на прочностные характеристики рулонных стеновых материалов. Необходимость такого исследования обусловлена тем, что взаимодействие плазмы неполимеризующих газов с полимерами представляет собой процесс травления [33], в результате чего могут теряться полезные объёмные свойства материала.

В данном испытании определялось разрушающее усилие при растяжении образцов с помощью машины РТ-250 по методике, описанной в пункте 2.5 главы 2. В качестве испытуемых материалов использовались ремонтный флизелин и виниловые обои под покраску. Перед испытанием материал подвергался обработке в тлеющем разряде, причём был выбран режим обработки, наиболее продолжительный и интенсивный из используемых в данной работе: время обработки составило 120 с, ток разряда – 100 мА, давление плазмообразующего газа (воздуха) – 100 Па. Объектами для сравнения выступали необработанные образцы (таблицы 3.18 – 3.19, рисунок 3.14).

Таблица 3.18. Изменение разрушающего усилия и прочности при растяжении в результате обработки ремонтного флизелина в тлеющем разряде

| Характеристика образцов | Среднее разрушающее усилие, Н | Прочность при растяжении, Н/мм |
|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Необработанные | 42,0 | 2,8 |
| Обработанные | 34,3 | 2,3 |

Таблица 3.19. Изменение разрушающего усилия и прочности при растяжении в результате обработки виниловых обоев под покраску в тлеющем разряде

| Характеристика образцов | Среднее разрушающее усилие, Н | Прочность при растяжении, Н/мм |
|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Необработанные | 30,0 | 2,0 |
| Обработанные | 27,0 | 1,8 |

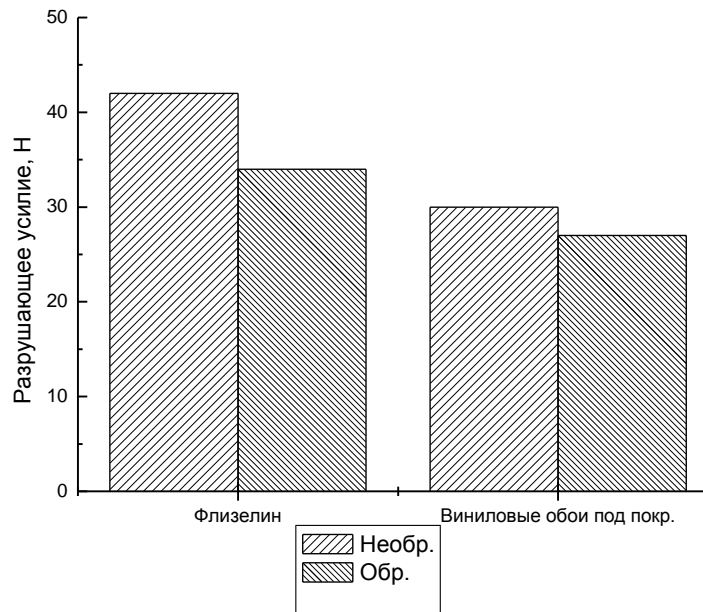


Рисунок 3.14. Изменение разрушающего усилия при растяжении рулонных стеновых материалов под влиянием тлеющего разряда

Результаты, приведённые в таблицах 3.18 и 3.19 и на рисунке 3.14, свидетельствуют о том, что прочность обработанных в плазме образцов флизелина составляет 82% от первоначальной; для виниловых обоев под покраску этот показатель равен 90%. Такая потеря прочности не приведёт к заметному ухудшению объёмных свойств рулонных стеновых материалов. Следовательно, применение тлеющего разряда для модифицирования технологических и эксплуатационных характеристик этих материалов является оправданным.

3.7. Исследование зависимости получаемых при плазменной обработке эффектов от природы плазмообразующего газа на примере воздуха и метана

В данной части работы показана возможность получения различных эффектов при применении различных плазмообразующих газов. В качестве исследуемого свойства выступала смачиваемость. Измерение производилось в соответствии с методикой, описанной в пункте 2.3.1 главы 2.

Изучение изменения гидрофильных свойств ремонтного флизелина при его обработке в тлеющем разряде воздуха проведено и описано в пунктах 3.1 – 3.3 главы 3. В результате исследования получено, что с увеличением продолжительности и интенсивности обработки происходит уменьшение времени смачиваемости. В то же время уже при малой (15-секундной) плазменной активации гидрофильные характеристики материала существенно улучшаются по сравнению с необработанными образцами, имеющими несмачиваемую поверхность. Таким образом, воздействие на материал кислородсодержащей плазмы приводит к гидрофилизации его поверхности.

Обратный эффект наблюдается при обработке флизелина в плазме тлеющего разряда метана (таблицы 3.20, 3.21; рисунки 3.15, 3.16). Если при малых временах обработки ярко выражено усиление гидрофильных свойств вследствие стравливания имеющегося гидрофобного покрытия, то с ростом времени и интенсивности обработки поверхность флизелина вновь становится гидрофобной, и растекание капель воды по ней не происходит. Следовательно, измерение времени смачиваемости не позволяет количественно оценить величину изменения гидрофобных свойств материала. В таком случае более объективным критерием степени гидрофобности является угол смачивания.

Таблица 3.20. Изменение угла смачивания (град.) флизелина в зависимости от времени обработки в тлеющем разряде при давлении 100 – 300 Па (метан) и силе тока 100 мА

| Время обработки в тлеющем разряде, с | Средний угол смачивания (град.) при давлении | | |
|---|---|--------|--------|
| | 100 Па | 200 Па | 300 Па |
| 0 (необработанные образцы) | 124,0 | | |
| 30 | 0 | 122,4 | 123,7 |
| 60 | 0 | 122,6 | 124,0 |
| 150 | 118,7 | 123,5 | 126,5 |
| 300 | 120,9 | 123,8 | 126,8 |

Таблица 3.21. Изменение угла смачивания (град.) флизелина в зависимости от тока разряда при времени обработки 250 с и давлении 200 Па (метан)

| Ток разряда, мА | Средний угол смачивания (град.) |
|----------------------------|---------------------------------|
| 0 (необработанные образцы) | 124,0 |
| 20 | 125,0 |
| 40 | 125,3 |
| 60 | 125,6 |
| 80 | 126,1 |
| 100 | 126,1 |

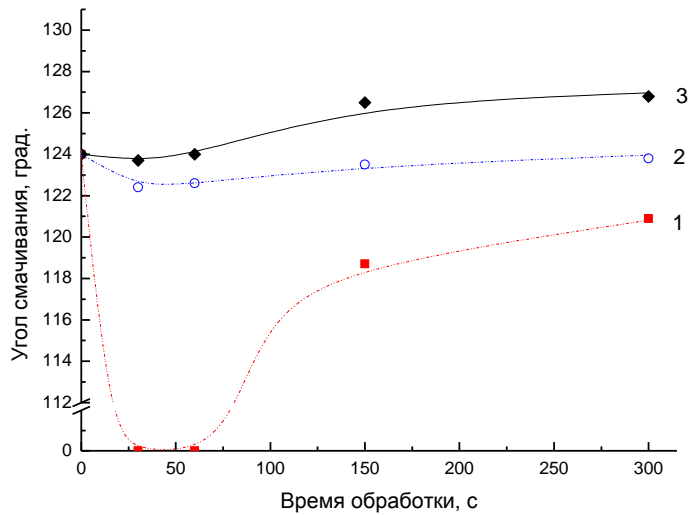


Рисунок 3.15. Изменение угла смачивания ремонтного флизелина в зависимости от времени обработки в плазме тлеющего разряда метана при различных давлениях плазмообразующего газа:
 1 – угол смачивания при давлении 100 Па, 2 – то же при давлении 200 Па, 3 – то же при давлении 300 Па

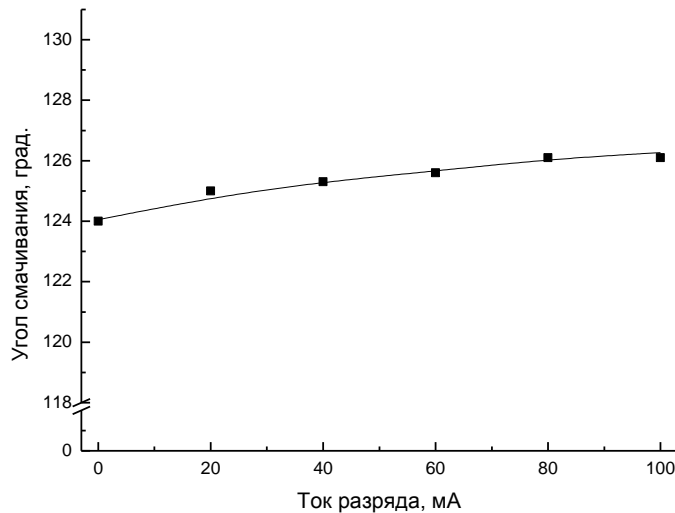


Рисунок 3.16. Изменение угла смачивания ремонтного флизелина в зависимости от тока разряда при времени обработки 250 с и давлении 200 Па (метан)

Как следует из данных, приведённых в таблицах 3.20 и 3.21, а также на рисунках 3.15 и 3.16, угол смачивания флизелина растёт с увеличением времени

обработки материала в плазме метана, тока разряда и давления плазмообразующего газа. Необходимо отметить, что поверхность материала, обработанного при давлении 300 Па, временах обработки свыше 60 с и токе разряда 100 мА, а также при времени обработки 250 с, давлении 200 Па и токе разряда свыше 20 мА, является более гидрофобной, чем до обработки.

Наблюдаемые закономерности можно объяснить, используя известные данные о воздействии низкотемпературной плазмы на полимерные и текстильные материалы. В случае воздействия кислородсодержащей плазмы на органические материалы основной канал как деструкции, так и модификации – это окисление атомарным кислородом [116]. Характерная глубина химической модификации органических материалов, не содержащих пор, в кислородсодержащей плазме составляет величину порядка сотен нанометров. Флизелин представляет собой прессованное целлюлозное волокно, и его поверхность содержит большое число пор, линейные размеры которых соизмеримы или превосходят диаметры отдельных волокон. В связи с этим химически активные частицы плазмы могут взаимодействовать не только с поверхностными волокнами, разрыхляя и химически модифицируя их, но и проникать вглубь материала, взаимодействуя с волокнами, расположенными на удалении от его поверхности. По-видимому, с ростом времени обработки растёт глубина, на которую за счёт диффузии проникают активные частицы, что приводит к увеличению объёмной доли модифицированного материала [128, 129].

В случае воздействия плазмы метана на органические материалы основной канал модификации – это осаждение органического слоя состава C_xH_y , который растёт с увеличением времени обработки. Но при малых временах обработки (до 60 с) параллельно с протеканием реакции осаждения происходит и гидрофилизация поверхности флизелина вследствие травления. Осаждаемый органический слой, вероятно, не является сплошным, поэтому не препятствует проникновению активных частиц вглубь материала, благодаря чему происходит увеличение гидрофильных характеристик флизелина. При давлении 100 Па данный эффект выражен наиболее ярко, о чём свидетельствует снижение угла

смачивания до 0 градусов при временах обработки 30 и 60 с. При больших временах обработки (от 150 до 300 с) поверхность материала становится гидрофобной, поскольку образующийся в результате реакции осаждения органический слой, по-видимому, становится сплошным. При повышении давления до 200, а затем и до 300 Па к поверхности флизелина поступает большее количество метана, взаимодействие с поверхностью материала происходит более интенсивно, что приводит к осаждению гидрофобного слоя уже при малых временах обработки. Следовательно, эффект травления поверхности перекрывается эффектом образования гидрофобного покрытия. Таким образом, рост продолжительности и интенсивности обработки приводит к увеличению объёмной доли осаждаемого слоя.

Влияние такой величины, как давление, зависит от вида плазмообразующего газа. Если в кислородсодержащей плазме воздуха при давлении 50 – 200 Па (рабочий диапазон) не происходит значительных изменений характера поверхности материала (что в свою очередь не приводит к значительным различиям гидрофильных свойств обработанных образцов в указанном диапазоне давлений), то при действии плазмы метана скорость образования и количество осаждаемого органического слоя состава C_xH_y существенно зависят от давления плазмообразующего газа. При малых временах обработки (до 60 с) именно давлением определяется преобладание травления поверхности флизелина или протекания реакции осаждения на ней гидрофобного покрытия.

ГЛАВА 4. ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ И РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМЕННОЙ АКТИВАЦИИ РУЛОННЫХ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ

В главе 3 было проведено исследование влияния продолжительности и интенсивности плазменной обработки на гидрофильные свойства ремонтного флизелина. Показано, что увеличение времени обработки приводит к усилению наблюдаемых эффектов (уменьшению времени смачиваемости, увеличению водопоглощения и капиллярной впитываемости). При росте тока разряда и давления плазмообразующего газа (воздуха) гидрофильные свойства материала также усиливаются. При этом исследовалось влияние только одного изменяемого фактора; другие же параметры эксперимента оставались неизменными.

В данной главе основными задачами исследования являются определение рациональных режимов обработки рулонных стеновых материалов в тлеющем разряде, а также разработка практического применения плазменной обработки этих материалов.

4.1. Дисперсионный анализ изменения гидрофильных свойств ремонтного флизелина в зависимости от параметров его обработки в тлеющем разряде. Определение рациональных режимов плазменной обработки рулонных стеновых материалов

В данной части работы исследуется влияние одновременно трёх параметров (времени обработки, тока разряда и давления плазмообразующего газа) на гидрофильные свойства ремонтного флизелина. Для этого проводился трёхфакторный эксперимент по методике, изложенной в пункте 2.6 главы 2.

Планирование эксперимента использовалось для исследования влияния на капиллярную впитываемость, водопоглощение и смачиваемость флизелина трёх факторов – тока разряда I на уровнях 20, 40, 80 и 100 мА, давления плазмообразующего газа (воздуха) P на уровнях 50, 100, 150 и 200 Па и времени обработки t на уровнях 15, 45, 90 и 120 с. Для каждого из исследуемых эффектов составлялся «латинский квадрат» 3×3 (таблица 4.1), для которого проводился дисперсионный анализ в соответствии с [115]. Значимость линейных эффектов проверялась по критерию Фишера для уровня значимости $p=0,05$ и чисел степеней свободы сравниваемых дисперсий $f_1=3$ и $f_2=6$: $F_{0,95}(3, 6)=4,8$. Гипотеза о значимости влияния фактора (I , P , t) принималась, если дисперсионные соотношения удовлетворяют выражению:

$$\frac{s^2}{s_{ош}^2} > F_{0,95}(3,6) \quad (4.1),$$

где s^2 – дисперсия по фактору, $s_{ош}^2$ – дисперсия, обусловленная ошибкой опыта.

Таблица 4.1. План эксперимента

| Ток разряда, мА | Время обработки, с, при давлении плазмообразующего газа | | | |
|--------------------|--|--------|--------|--------|
| | 50 Па | 100 Па | 150 Па | 200 Па |
| 20 | 15 | 45 | 90 | 120 |
| 40 | 45 | 90 | 120 | 15 |
| 80 | 90 | 120 | 15 | 45 |
| 100 | 120 | 15 | 45 | 90 |

Отметим, что измерение исследуемых величин проводилось не менее пяти раз для каждого набора факторов, однако при дисперсионном анализе повторные опыты для доказательства линейности модели не использовались. При анализе для каждого набора факторов бралась уже усреднённая по результатам 5 параллельных наблюдений величина смачиваемости, капиллярной впитываемости или водопоглощения.

Измеренные величины капиллярной впитываемости, водопоглощения и времени смачивания в соответствии с планом эксперимента приведены в таблицах 4.2, 4.3 и 4.4 соответственно. Анализ приведённых результатов свидетельствует о том, что рост тока разряда вкупе с ростом времени обработки, также, как и рост давления в совокупности с увеличением временем экспозиции образцов в плазме, приводит к усилению наблюдаемых эффектов, а именно к увеличению капиллярной впитываемости и водопоглощения и снижению времени смачиваемости. Необработанные же образцы несмачиваемы, подъём жидкости в их капиллярах не наблюдается, а водопоглощение в среднем в 2 раза ниже (88,6%), чем у любого из обработанных.

Таблица 4.2. Капиллярная впитываемость обработанного в плазме флизелина (высота подъёма жидкости в капиллярах образца за 10 мин), мм

| Ток разряда, мА | Давление плазмообразующего газа, Па | | | |
|--------------------|-------------------------------------|-----|-----|-----|
| | 50 | 100 | 150 | 200 |
| 20 | 50 | 75 | 82 | 87 |
| 40 | 79 | 83 | 86 | 69 |
| 80 | 84 | 87 | 73 | 85 |
| 100 | 88 | 82 | 85 | 85 |

Таблица 4.3. Водопоглощение обработанного в плазме флизелина, %

| Ток разряда, мА | Давление плазмообразующего газа, Па | | | |
|--------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|
| | 50 | 100 | 150 | 200 |
| 20 | 172,0 | 171,5 | 188,8 | 196,9 |
| 40 | 178,9 | 184,0 | 206,2 | 179,9 |
| 80 | 183,6 | 203,6 | 170,6 | 196,0 |
| 100 | 200,9 | 168,4 | 169,8 | 182,5 |

Таблица 4.4. Время смачиваемости обработанного в плазме флизелина, с

| Ток разряда, мА | Давление плазмообразующего газа, Па | | | |
|--------------------|-------------------------------------|------|------|------|
| | 50 | 100 | 150 | 200 |
| 20 | 6,90 | 0,55 | 0,47 | 0,57 |
| 40 | 0,64 | 0,49 | 0,47 | 0,96 |
| 80 | 0,66 | 0,42 | 1,28 | 0,78 |
| 100 | 0,39 | 0,92 | 0,51 | 0,49 |

Результаты дисперсионного анализа экспериментальных данных сведены в таблицу 4.5.

Таблица 4.5. Сводная таблица дисперсионного анализа

| Источник дисперсии | Число степеней свободы | Дисперсия по i -му фактору, s^2 | Дисперсионное соотношение для i -го фактора, $s^2/s_{\text{ош}}$ |
|---------------------------|------------------------|-------------------------------------|--|
| Капиллярная впитываемость | | | |
| Ток разряда | 3 | 45,40 | 1,33 |
| Давление | 3 | 96,23 | 2,82 |
| Время обработки | 3 | 216,23 | 6,33 |
| Ошибка | 6 | 34,15 | |
| Водопоглощение | | | |
| Ток разряда | 3 | 82,72 | 1,64 |
| Давление | 3 | 25,89 | 0,51 |
| Время обработки | 3 | 646,36 | 12,85 |
| Ошибка | 6 | 50,31 | |
| Время смачиваемости | | | |
| Ток разряда | 3 | 1,86 | 0,94 |
| Давление | 3 | 1,97 | 1,00 |
| Время обработки | 3 | 4,94 | 2,50 |
| Ошибка | 6 | 1,97 | |

Из сравнения полученных дисперсионных соотношений с критерием Фишера для уровня значимости $p=0,05$, равного 4,8, вытекает, что для всех трёх исследуемых эффектов факторы влияния тока разряда и давления следует признать незначимыми. Для капиллярной впитываемости и водопоглощения

значимым является время обработки, а для времени смачиваемости и время обработки не является значимым фактором. Расположение средних значений капиллярной впитываемости и водопоглощения в порядке возрастания совпадает с расположением времени обработки в порядке его увеличения от 15 до 120 с. Ранжирование эффектов фактора t с помощью множественного рангового критерия Дункана для оценки значимости различия между временами обработки приведено в таблице 4.6.

Таблица 4.6. Значимость различия между максимальным и промежуточными временами обработки

| Разность величины эффекта при временах обработки $t=120$ с и $t=15, 45, 90$ с | Значимые ранги критерия Дункана для $p=0,05$ и 6 степеней свободы, r | Ранги, приведённые на нормированную ошибку, $r\sqrt{\frac{s_{ou}}{4}}$ | Значимость различия, да/нет |
|---|--|--|-----------------------------|
| Капиллярная впитываемость | | | |
| 16,75 | 3,64 | 10,64 | да |
| 4,25 | 3,58 | 10,46 | нет |
| 3,25 | 3,46 | 10,11 | нет |
| Водопоглощение | | | |
| 29,58 | 3,64 | 12,91 | да |
| 22,835 | 3,58 | 12,70 | да |
| 15,125 | 3,46 | 12,27 | да |

Проведённое исследование показало, что при плазменной обработке флизелина основным параметром, отвечающим за достижение максимального эффекта, является время контакта плазмы с материалом. Обобщая результаты дисперсионного анализа, а также главы 3, можно сделать вывод, что для данной установки тлеющего разряда лучшие результаты получаются при времени обработки образцов, равном 90 с. Ток разряда и давление плазмообразующего газа не являются значимыми параметрами для смачиваемости, водопоглощения и капиллярной впитываемости (таблица 4.5), поэтому с целью снижения

энергозатрат ток разряда принимается минимальным в исследуемом интервале – 20 мА. Поскольку обработка флизелина проводилась в воздушной плазме тлеющего разряда, то нет необходимости уменьшения расхода плазмообразующего газа из соображений снижения затрат на материалы и реагенты. Следовательно, давление плазмообразующего газа может быть принято в исследуемом интервале 50 – 200 Па (воздух).

4.2. Улучшение окрашиваемости рулонных стеновых материалов в результате их плазменной активации

В данной части работы проводилось исследование влияния плазменной обработки на окрашиваемость флизелина и устойчивость окраски к истирающему воздействию.

Испытанию подвергались образцы ремонтного флизелина размером 100x205 мм, обработанные в низкотемпературной плазме тлеющего разряда (время обработки – 90 с, ток разряда – 100 мА, давление плазмообразующего газа – 100 Па (воздух)). Сравнение проводили с необработанными образцами. Размеры образцов выбраны согласно п. 7.3.1.2 ГОСТ 6810-2002 [8].

Для приготовления красильной композиции в качестве основы использована белая матовая латексная краска «Эксперт» (ЗАО «Декарт», г. Химки Московской области), рекомендованная для окрашивания бетонных, зашпатлёванных и оклеенных обоями потолков и стен, изготовленная согласно ТУ 2316-086-51218143-2011, а в качестве колеров – пигменты: Imperon Blue P-B и Imperon Red P-B (фирмы DyStar Textilfarben). Концентрация пигмента составляла 20 г/кг. Краску равномерно наносили на поверхность флизелина с помощью сетчатого шаблона с размером меш¹ 100 (0,147 – 0,152 мм). Испытания

¹ Меш – внесистемная единица измерения для проволочных сеток (сит), равная количеству отверстий на 1 линейный дюйм (25,4 мм).

окрашенных образцов проводились после их высыхания в условиях, соответствующих требованиям [8].

Интенсивность окрашивания флизелина оценивалась спектрофотометрически по коэффициенту отражения и цветовым характеристикам – насыщенности (S), светлоте (L), цветовому тону (H). Качество полученных окрасок оценивали по изменению цветовых характеристик после воздействия истирающей нагрузки [133]. Суть способа заключалась в получении отсканированного изображения в палитре цветов RGB образцов исследуемых материалов и определении разницы между характеристиками цвета окрашенных образцов. Указанный способ удобен для оценки качества окрасок материалов при их испытаниях на устойчивость к физико-химическим воздействиям, поэтому использовался при исследовании качества окрасок рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе. Достоинством анализа электронного изображения является то, что сложная фактура объекта не является препятствием определения колорита стенового материала. Кроме того, высока достоверность и объективность результатов испытаний, производительность и информативность.

Указанный способ разработан для оценки качества готовых текстильных материалов при их испытаниях на устойчивость окраски к физико-химическим воздействиям и описан в патентах [134, 135].

Проведены испытания по оценке устойчивости получаемых окрасок к истирающему воздействию (сухое трение), для чего использовался аппарат ИКБ-4, обеспечивающий возвратно-поступательное движение столика со скоростью $(0,10 \pm 0,01)$ м/с; площадь истирающего элемента $(1450,0 \pm 0,5)$ мм² при длине его рабочего хода (100 ± 2) мм [8]. В каждой серии опытов испытанию подвергались пять образцов, шестой выступал в качестве контрольного.

Поскольку исследуемый в данной части работы ремонтный флизелин относится к обоям марки С (устойчивые к сухому трению), в соответствии с требованиями [8] на стержень истирающей головки был помещён груз массой 100 г, создающий давление $0,7 \cdot 10^3$ Па. Образцы подвергались сухому истиранию пенополиуретаном (поролоном) в отсутствие испытательной среды. Испытание

проводилось до достижения на счётчике аппарата показания, равного числу ходов (одно возвратно-поступательное движение принимают за один ход), соответствующего норме стандарта [8] для данной марки обоев (для обоев марки С – 20 ходов).

Оценка устойчивости к истиранию производилась визуальным сравнением испытанных образцов с контрольным, не подвергавшимся испытаниям. При этом осмотр образцов проводился на расстоянии не более 1 м от глаз наблюдателя. В соответствии с требованиями стандарта [8] обои считают выдержавшими испытания, если испытанные образцы не имеют повреждения верхней стороны, видимого невооружённым глазом.

Испытания показали, что окрашенные образцы ремонтного флизелина – исходные и модифицированные плазмохимической обработкой, выдержали испытание (20 циклов). Установлено, что обработка низкотемпературной плазмой тлеющего разряда позволяет повысить устойчивость окраски к истирающим воздействиям до 30 циклов.

Для описания цвета были использованы показатели RGB, характеризующие содержание красного, зеленого и голубого цветов в конкретном цветовом тоне [136]. При этом использовали цифровые фотоизображения окрашенных образцов при одинаковом освещении. С помощью редактора Photoshop CS определены показатели цвета RGB.

По полученным данным вычислены координаты цвета X, Y, Z:

$$X = 0.431 * R + 0.342 * G + 0.178 * B,$$

$$Y = 0.222 * R + 0.707 * G + 0.071 * B,$$

$$Z = 0.020 * R + 0.130 * G + 0.939 * B.$$

Светлоту (L) окраски в системе CIE Lab рассчитываем по формуле:

$$L = 25(100Y / y_0)^{1/3} - 16, \quad (1 < y \leq 100),$$

Координаты цвета a и b в системе CIE Lab определяли:

$$a = 500 [(X/x_0)^{1/3} - (Y/y_0)^{1/3}];$$

$$b = 200 [(Y/y_0)^{1/3} - (Z/z_0)^{1/3}];$$

где x_0, y_0, z_0 – координаты цвета стандартного источника света С.

Насыщенность цвета (S) определяем по формуле: $S = [a^2 + b^2]^{1/2}$.

Цветовой тон (H) в системе CIELab определяется: $H = \arctg b/a$. [135].

Результаты испытаний представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7. Цветовые характеристики окрасок образцов флизелина

| Характер воздействия на образцы | | Координаты цвета образцов | | |
|---------------------------------|--------------|---------------------------|------------------|------------------|
| обработка в плазме | сухое трение | светлота (L) | насыщенность (S) | цветовой тон (H) |
| | | пигмент красный | | |
| необработанный | исходный | 110,22 | 63,81 | 2,13 |
| | после трения | 110,04 | 62,09 | 2,09 |
| обработанный в плазме | исходный | 108,08 | 67,06 | 1,71 |
| | после трения | 109,64 | 66,79 | 2,04 |
| | | пигмент синий | | |
| необработанный | исходный | 107,16 | 34,11 | -70,72 |
| | после трения | 112,58 | 27,57 | -77,49 |
| обработанный в плазме | исходный | 104,24 | 37,81 | -72,10 |
| | после трения | 109,58 | 31,50 | -78,48 |

При анализе данных таблицы 4.7 получены результаты, которые объясняют положительное воздействие плазменной обработки на формирование более прочного и интенсивного колористического покрытия на модифицированной поверхности. Из приведённых данных видно, что интенсивность окрашивания обработанных в плазме образцов (по показателю насыщенности S) выше, чем необработанных. Данная закономерность сохраняется как для исходных образцов (интенсивность их окрашивания, выражаемая насыщенностью S, после обработки в плазме на 5 – 11% выше, чем необработанных), так и подвергнутых истирающему воздействию (обработка в тлеющем разряде приводит к росту интенсивности окрашивания на 8 – 14%). При этом разность в последних

показателях для необработанных в плазме образцов выше, чем для плазменно-модифицированных, что дополнительно подтверждает факт повышения устойчивости окраски к трению и благоприятного воздействия модифицирующей обработки. Наблюдаемое повышение прочности окрасок связано с усиленной адгезией пигментного состава и улучшенным закреплением пигмента на материале, подвергнутом воздействию тлеющего разряда.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными о влиянии плазмохимической обработки на интенсивность окрашивания текстильных материалов. Исследованием данного вопроса занималась группа учёных, возглавляемая Б.Л. Горбергом, а также ряд других специалистов как в нашей стране, так и за рубежом (Б.Н. Мельников, Н.Н. Беляев, P. Grzegorz, T.Wakida). В большинстве работ отмечается положительное влияние плазмохимической обработки на окрашиваемость материалов [38, 39, 49, 76, 137].

Обобщая приведённые данные, можно заключить, что использование плазмохимической обработки рулонных стеновых материалов позволит улучшить их эксплуатационные свойства (в первую очередь декоративные): за счёт увеличения интенсивности окрашивания будет достигнуто снижение количества непрокрасов поверхности и ускорение нанесения красильной композиции; повышенная устойчивость окраски к истиранию обеспечит увеличение срока эксплуатации изделий. Указанные эффекты применимы для рулонных стеновых материалов, производимых как в виде готовых обоев с декоративной отделкой поверхности, так и в виде полуфабрикатов под последующую окраску после монтажа на оклеиваемую поверхность.

4.3. Напыление тонких плёнок на поверхность рулонных стеновых материалов

В данной части работы показана возможность нанесения тонких плёнок на поверхность рулонных стеновых материалов с использованием ионно-плазменных методов. Распыление мишени и получение плёнок металлов (меди, железа и никеля) на поверхности виниловых обоев на флизелиновой основе проводилось на трёхэлектродной установке. Распыление осуществлялось в атмосфере аргона и кислорода в соотношениях 80%:20% и 50%:50% при токе разряда 40 мкА и давлении 70 Па. Время распыления составляло 1, 5 и 10 минут для каждого металла. Проводя визуальную оценку полученных образцов, можно сказать, что при продолжительности распыления в 1 минуту плёнки получались тонкими и малозаметными. При распылении же в течение 5 минут количество напылённого на поверхность обоев металла существенно возрастало, вследствие чего плёнки получались более заметными и чистыми; текстура поверхности оставалась без изменений. При продолжительности напыления в 10 минут наблюдалось ухудшение декоративных свойств рулонного стенового материала, поскольку плёнки получались весьма толстые, а в некоторых случаях очень грязные. На ряде образцов заметны деформации рельефного покрытия из вспененного винила, что обусловлено значительным нагревом материала. Таким образом, наилучшим временем для проведения процесса распыления является 5 минут. Также установлено, что в большинстве случаев при распылении в атмосфере Ar/O_2 в соотношении 80%:20% декоративные свойства получаемых плёнок (чистота, равномерность толщины напыляемого слоя) оказывались выше, чем при соотношении аргона и кислорода, равном 50%:50%.

4.4. Рекомендации по технологии производства рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе с использованием тлеющего разряда

Результаты исследований, проведённых в главе 3 и пунктах 4.1, 4.2 главы 4, свидетельствуют о целесообразности применения плазменной активации рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе для улучшения их технологических и эксплуатационных свойств. В данной части работы предложены рекомендации по технологии производства таких материалов, включающая их плазменную обработку с целью придания им улучшенных гидрофильных и адгезионных свойств, улучшения окрашиваемости.

При производстве рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе следует включить в технологический цикл обработку флизелина в тлеющем разряде, которая осуществляется в плазмохимическом реакторе непрерывного действия. Возможно, но нецелесообразно с точки зрения производительности использование реактора циклического действия. Для модифицирования поверхностных свойств рулонных стеновых материалов пригоден тлеющий разряд как постоянного, так и переменного тока. Производительность плазмохимического реактора должна определяться производительностью всей технологической линии.

Как отмечалось в главе 1, группой учёных во главе с Б.Л. Горбергом создан ряд промышленных установок для плазменной обработки тканей, плёнок и волокон. Такие установки, например, УПХ-140, могут быть приспособлены с минимальным изменением конструкции и для обработки рулонных стеновых материалов.

Операцию по плазмохимической обработке следует выполнять непосредственно на основе (флизелине) без нанесённых на неё декоративных слоёв. Такая последовательность операций позволит использовать улучшение адгезионных характеристик флизелина под действием тлеющего разряда для более надёжной фиксации последующих слоёв на основе.

Следующим этапом технологии производства является нанесение на основу второго слоя. Например, для виниловых обоев таковым является слой ПВХ-пасты. Непосредственно после нанесения он подвергается двухсторонней сушке горячим воздухом и вспениванию. Затем производится печать рисунка флексокрасками с помощью ряда печатных станций. Перечень задействованных в печати станций определяется цветовой гаммой, геометрией рисунка, его сложностью. По завершении печати производится окончательная сушка обоев, их нарезка на куски заданной длины, сматывание в рулоны и упаковывание.

Технологическая схема производства рулонных стеновых материалов на примере виниловых обоев на флизелиновой основе, включающая их плазменную активацию, приведена на рисунке 4.1.

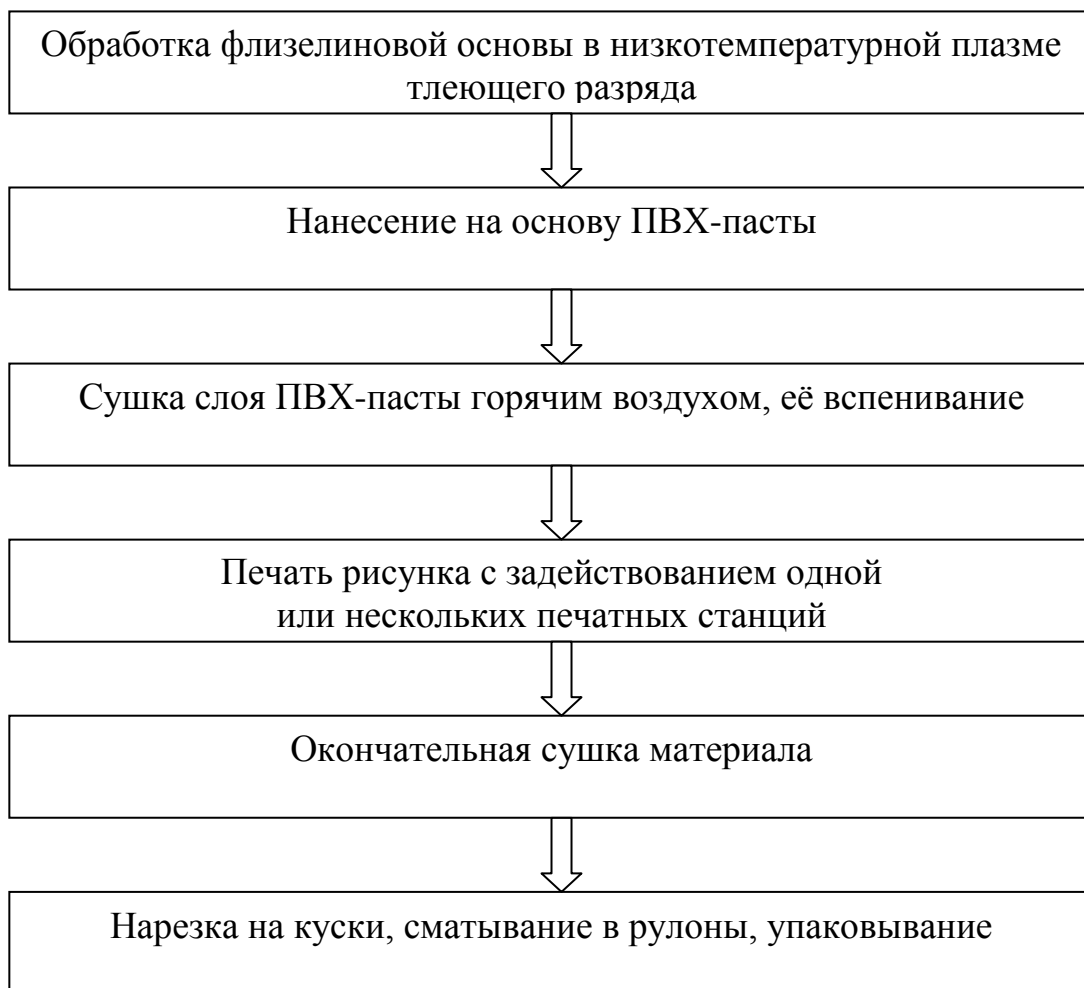


Рисунок 4.1. Технологическая схема производства виниловых обоев на флизелиновой основе с включением в производственный цикл их плазменной активации

4.5. Экономические показатели рулонных стеновых материалов, модифицированных в плазме тлеющего разряда

Для определения экономической эффективности внедрения предлагаемых в работе мероприятий проведена оценка технико-экономических показателей виниловых обоев на флизелиновой основе, модифицированных низкотемпературной плазмой тлеющего разряда.

В таблице 4.8 приводятся данные по себестоимости производства виниловых обоев на флизелиновой основе, изготавливаемых по традиционной технологии и с применением обработки в тлеющем разряде. В случае применения традиционной технологии образуется определённый процент брака (2,3% от общего объёма выпуска), в том числе обусловленного отслоением винилового покрытия (вспененной ПВХ-пасты) от основы, непропечаткой рисунка, разрывом полотна, нарушением геометрии рисунка и др. Дефекты, связанные с непропечаткой рисунка, составляют 1,5% общего объёма выпуска. Внедрение в технологию производства обработки флизелина в тлеющем разряде позволит снизить данный показатель до 0,5%. С учётом появления затрат на обработку в плазме себестоимость производства обоев увеличивается. В то же время за счёт введения предлагаемой технологии плазменной активации происходит улучшение гидрофильных и адгезионных свойств флизелина, а следовательно, и снижение процента брака, результатом чего становится снижение себестоимости готовой продукции на 0,3 – 0,7%. Расчёт показателей в таблице 4.8 выполнен для обоев артикулов 1391-14 (вспененный винил без тиснения, простой однотонный рисунок) и 5690-07 (винил горячего тиснения, в рисунке использованы несколько цветов), что подтверждается актом об использовании результатов диссертационного исследования по применению плазменной активации рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе на ООО «Эрисманн» (приложение 2).

Таблица 4.8. Изменение себестоимости производства виниловых обоев на флизелиновой основе при применении плазменной обработки основы (флизелина)

| Наименования показателей | Ед. изм. | Значение в расчёте на 1000 усл. кусков* обоев: | |
|--|----------|--|--------------|
| | | арт. 1391-14 | арт. 5690-07 |
| Себестоимость производства обоев по традиционной технологии | руб. | 128887 | 332040 |
| Средний процент брака, в т.ч. непропечатка рисунка | % | 2,3 | 2,3 |
| | % | 1,5 | 1,5 |
| Изменение себестоимости производства обоев с включением в технологию плазменной обработки, в т.ч.: -стоимость обработки материала в тлеющем разряде; - изменение себестоимости за счёт улучшения качества продукции; | руб. | -336 | -2337 |
| | % | -0,3 | -0,7 |
| | руб. | +934 | +934 |
| руб. | -1270 | -3271 | |
| Себестоимость производства обоев с внедрением технологии плазменной активации | руб. | 128551 | 329703 |

*1000 условных кусков – калькуляционная единица при подсчёте себестоимости обоев. 1 условный кусок (еврорулон) имеет размеры 6м*0,5м [138].

Анализируя данные таблицы 4.8, можно сделать вывод, что включение плазменной обработки флизелина в процесс производства обоев приводит к улучшению их технологических и эксплуатационных свойств без роста себестоимости продукции.

Заключение

В ходе проведения диссертационного исследования получены следующие выводы и результаты:

1. Проанализированы опубликованные в литературе данные о влиянии тлеющего разряда на химические и физические свойства волокнистых материалов и использование плазменного модифицирования их свойств в ряде отраслей промышленности, на основании чего сделан вывод о целесообразности применения тлеющего разряда в производстве рулонных стеновых материалов. Предложено общее направление улучшения технологических и эксплуатационных свойств рулонных стеновых материалов за счёт увеличения их гидрофильных и адгезионных характеристик.

2. Исследовано влияние параметров тлеющего разряда воздуха (время обработки составило 15 – 120 с, ток разряда 20 – 100 мА при плотности разряда 2,8 – 14,1 мА/см², давление в газоразрядной зоне 50 – 200 Па) на гидрофильные свойства ремонтного флизелина. Установлено, что увеличение продолжительности и интенсивности обработки материала приводит к росту его гидрофильных характеристик. Так, водопоглощение флизелина, обработанного в плазме, возрастает до 2 раз по сравнению с образцами, не подвергавшимися плазменному воздействию. Увеличение времени обработки и тока разряда в указанных интервалах приводит к уменьшению времени смачиваемости образцов в 3 раза, в то время как необработанные образцы несмачиваемы.

3. Показано изменение полученных свойств во времени. Установлено, что гидрофильные свойства, приобретённые флизелином в результате его плазменной активации, с течением времени несколько ухудшаются, но остаются существенно лучше, чем для необработанных образцов. Так, время смачиваемости материала возрастает по прошествии 10 суток в среднем в 1,4 раза, 110 суток – в 2,3 раза по сравнению с обработанными образцами, не подвергавшимися хранению перед измерением исследуемого свойства. Сделан вывод, что в силу устойчивости

получаемого эффекта во времени применение тлеющего разряда для модифицирования свойств рулонных стеновых материалов оправданно и технологически реализуемо.

4. Выявлено улучшение адгезии рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе к различным поверхностям при взаимодействии с различными клеевыми составами под действием тлеющего разряда. Установлено, что для обработанных в тлеющем разряде и наклеенных различными клеями на деревянную либо бетонную поверхность образцов сила отрыва в 1,2 – 2,7 раза выше, чем для необработанного материала. Улучшенные адгезионные свойства частично сохраняются и во времени. Так для образцов флизелина, наклеенных через 21 сутки после обработки в плазме, сила отрыва от поверхности бетона составила величину, на 10% большую, чем для образцов, не подвергавшихся воздействию тлеющего разряда.

5. Проанализировано изменение прочностных характеристик рулонных стеновых материалов под действием тлеющего разряда. Травление поверхности и, как следствие, деструкция волокон, происходящие при плазменной обработке, приводят к незначительному снижению прочности обоев. Это не приводит к ухудшению технологических и эксплуатационных свойств рулонных стеновых материалов.

6. Показана возможность получения рулонных стеновых материалов с различными поверхностными свойствами в зависимости от состава плазмообразующего газа. Если обработка в плазме воздуха приводит к устойчивой гидрофилизации поверхности флизелина в результате её травления, то под действием плазмы метана происходит осаждение гидрофобного слоя.

7. Проведён дисперсионный анализ изменения гидрофильных свойств ремонтного флизелина в зависимости от параметров его обработки в тлеющем разряде. Получено, что при плазменной обработке флизелина основным параметром, отвечающим за достижение максимального эффекта, является время контакта плазмы с материалом. Определены рациональные режимы обработки рулонного стенового материала в тлеющем разряде.

8. Проведено исследование влияния тлеющего разряда на эффективность окрашивания флизелина. Получено, что интенсивность окрашивания и устойчивость окраски к трению обработанных в плазме образцов по показателю насыщенности выше, чем необработанных. Наблюдаемое повышение прочности окрасок связано с усиленной адгезией пигментного состава и улучшенным закреплением пигмента на материале, подвергнутом воздействию тлеющего разряда. Показана возможность напыления тонких плёнок на поверхность рулонных стеновых материалов.

9. Разработанные мероприятия по получению рулонных стеновых материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами нашли своё применение в ООО «Эрисманн» (г. Воскресенск Московской области). Внедрение плазменной активации при производстве различных типов обоев на флизелиновой основе приводит к увеличению интенсивности и устойчивости окраски материала на 10 – 15%, а также к росту адгезионной способности на 25 – 30% при монтаже на отделяемые поверхности с клеевыми составами. В результате происходит снижение числа случаев непропечатки рисунка с 1,5% до 0,5% общего объёма выпуска продукции, что приводит к снижению себестоимости производимых обоев на 1%, а с учётом затрат на обработку в плазме тлеющего разряда – к снижению себестоимости на 0,7%. Ожидаемый экономический эффект от предлагаемых мероприятий составит 2337 руб. на 1000 евро рулонов, или 21285396 руб. в год для виниловых обоев горячего тиснения.

Использование результатов работы в производственной деятельности ООО «Эрисманн» подтверждено соответствующим актом (приложение 2).

10. Результаты диссертационной работы используются также в учебном процессе, в частности в дисциплине «Научно обоснованные методы регулирования свойств стеновых и отделочных материалов» при подготовке магистров по направлению «Строительство» по магистерской программе 270800.68.05 «Технология строительных материалов, изделий и конструкций» в Ивановском государственном политехническом университете (кафедра «Строительное материаловедение, специальные технологии и технологические комплексы»).

Использование результатов диссертационного исследования в учебном процессе в ИВГПУ подтверждается актом о внедрении (приложение 3).

Список литературы

1. Виды внутренней отделки. Сайт Центра научно-технических услуг «Инжзащита» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://injzashita.com/vidi-vnutrenneie-otdelki.html>.
2. Завражин, Н.Н. Производство отделочных работ в строительстве: (Зарубежный опыт)/ Н.Н. Завражин, Г.В. Северинова, Ю.Е. Громов. – М.: Стройиздат, 1987. – 310 с.
3. Официальный сайт обоевой фабрики «Маякпринт». Каталог обоев [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://mayakprint.ru/catalog/>.
4. Официальный сайт компании «Эрисманн». Каталог обоев [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.erismann.ru/index.php?index=gallery&code=125>.
5. Официальный сайт компании «Лерчиана». Ремонтный флизелин [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://stroywall.ru/katalog/product/erfurt-variovlies-basic-752>.
6. Сайт elima.ru. Линкруст [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://elima.ru/matches.php?s=203&page=2>.
7. ГОСТ 6810-86. Обои. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 29 с.
8. ГОСТ 6810-2002. Межгосударственный стандарт. Обои. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 20 с.
9. ГОСТ 30834-2002. Межгосударственный стандарт. Обои. Определения и графические символы. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 12 с.
10. Типы и виды обоев. Общая классификация [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://rid.by/publ/remont_i_dizajn/stenovye_materialy/typy_i_vidy_oboev_obshhaja_klassifikacija/28-1-0-572.
11. Красим, лакируем и клеим обои: Практик. рук./Пер. с нем. Г. Антоновой. – СПб.: ЗАО «Русский издательский дом», 1997. – 120 с.

12. Использование спанбонда в легкой промышленности (Академия конъюнктуры промышленных рынков). Сайт «Новые технологии переработки пластмасс» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.polymer.ru/letter.php?n_id=3796&sword=%F4%EВ%E8%E7%E5%EВ%E8%ED.
13. Обои на основе флизелина [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.stroyka74.ru/instructions/oboi-vidyi-oboev/>.
14. Сбитнева, Е.М. Отделка стен. Раздел «Отделка стен обоями» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.plam.ru/homecraft/otdelka_sten/p6.php#metkadoc5.
15. Лысенко, Е.И. Современные отделочные и облицовочные материалы: Учебно-справочное пособие / Е.И. Лысенко, Л.В. Котлярова, Г.А. Ткаченко, И.В. Трищенко, А.Н. Юндин. – Ростов-на-Дону, : изд-во «Феникс», 2003. – 465 с.
16. Чмырь, В.Д. Материаловедение для отделочников-строителей. Материалы для малярных и штукатурных работ: Учеб. для ПТУ. – М.: Высш. шк., 1990. – 208с.
17. ГОСТ 24944-81. Пленка поливинилхлоридная декоративная отделочная. Технические условия. – М.: Гос. комит. СССР по делам строительства, 1981. – 15 с.
18. ГОСТ 5724-75. Линкруст. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 6 с.
19. Комар, А.Г. Строительные материалы и изделия: Учеб. для инж.-экон. спец. строит. вузов. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1988. – 527 с.
20. Выбор обойного клея [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://kleo.com/vybor-oboynogo-kleya>.
21. Дамский, А.И. Обои для современной квартиры. – М.: Лесная промышленность, 1982. – 136 с.
22. Отделка поверхностей домов и квартир /Ч. Новак, Р. Мештян: Пер. с чеш. –: Будівельник, 1986. – 240с.

- 23.Обойный клей [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.otk.by/article-58.html>
- 24.ВСН 65-97. Инструкция по применению воднодисперсионных клеев и мастик в отделочных работах [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.gosthelp.ru/text/VSN6597Instrukciyapoprime.html>
- 25.Федосов, С.В. Разработка новых способов отделки строительных конструкций рулонными материалами / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Е.П. Чекулаева // Актуальные вопросы строительства: мат-лы Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск; Изд-во Мордов. ун-та, 2004. – С. 252 – 254.
- 26.СНиП 3.04.01-87. Изоляционные и отделочные покрытия. – М.: ЦИТП Госстрой СССР, 1987. – 36 с.
- 27.Зимон, А.Д. Адгезия пленок и покрытий. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
- 28.Технологическая карта на оклейку стен виниловыми обоями. 110-05 ТК. ОАО «ПКТИпромстрой» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.greb.ru/new/technologija-strotel-stva/technologicheskaja-karta-na-okleku-sten-vinilovimi-obojami.html>.
- 29.Логанина, В.И. Повышение активности воды затворения цементных систем акустическим полем / В.И. Логанина, Г.А. Фокин, Н.Г. Вилкова, Я.А. Карасева // Строительные материалы. – 2008, №10. – С. 14 – 16.
- 30.Фокин, Г.А. Экспериментальное и теоретическое обоснование процесса активации воды ВДП / Г.А. Фокин, О.В. Фолимагина // Региональная архитектура и строительство. – 2010, №1. – С. 132 – 137.
- 31.Фокин, Г.А. Повышение эффективности материалов на основе гипсового вяжущего путем активации воды затворения вихрединамическим полем / Г.А. Фокин, О.В. Фолимагина // Региональная архитектура и строительство. – 2012, №1. – С. 51 – 55.
- 32.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.

33. 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.
34. Елин, В.К. Фибробетон, армированный волокнами, модифицированными плазмой тлеющего разряда: дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Елин Владимир Константинович. – Иваново, 2006. – 155с.
35. Словецкий, Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. – М.: Наука, 1980. – 311 с.
36. Федосов, С.В. Использование плазмы тлеющего разряда в промышленности / С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев // Ученые записки инженерно-строительного факультета / Иванов. гос. архит.-строит. ун-т. – Иваново, 2011. – С. 4 – 8.
37. Горберг, Б. Л. Применение низкотемпературной плазмы для обработки полимерных материалов, используемых в легкой и текстильной промышленности / Б.Л. Горберг, А.И. Максимов, Б.Н. Мельников // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1983. – т. XXVI, №11. – С. 1362 – 1376.
38. Беляев, Н.Н. Модификация шерстяных и химических волокон обработкой в низкотемпературной плазме / Н.Н. Беляев, Е.А. Рассказова. – М.: ЦНККшерсти, 1983. – 27 с. (Текстильная промышленность. № 53).
39. Мельников, Б.Н. Перспективы применения плазменной технологии в текстильной промышленности. Обзорная информация / Б.Н. Мельников, И.Б. Блиничева, А.И. Максимов. – М.: ЦНИИТЭИЛегпром, 1985. – 47 с.
40. Крапивина, С.А. Технология плазмохимических производств: Учебное пособие. – Л.: Химия, 1980. – 76 с.
41. Фридрихов, С.А. Физические основы электронной техники: Учебник для вузов / С.А. Фридрихов, С.М. Мовнин. – М: Высшая школа, 1982. – 608 с.
42. Райзер, Ю.П. Основы современной физики газоразрядных процессов. – М: Наука, 1980. – 416 с.
43. Чернетский, А.В. Введение в физику плазмы. – М: Атомиздат, 1969. – 303 с.

44. Браун, С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. – М: Гос. изд-во лит-ры в области атомной науки и техники, 1961. – 324 с.
45. Голант, В.Е. Основы физики плазмы / В.Е. Голант, А.П. Жилинский, И.Е. Сахаров. – М: Атомиздат, 1977. – 384 с.
46. Френсис, Г. Ионизационные явления в газах: Пер. с англ. / Под ред. А.И. Настюхи и Н.Н. Семашко. – М: Атомиздат, 1964. – 304 с.
47. Лебедев, Ю.А. Химия неравновесных СВЧ-разрядов // Низкотемпературная плазма. Т. 3. Химия плазмы / Отв. ред. Л.С. Полак, Ю.А. Лебедев. Новосибирск: Наука, 1991.
48. Акулова, М. В. Плазмохимическая активация тканей из полиэфирных нитей и их смесей с природными волокнами: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.19.03 / Акулова Марина Владимировна. – Иваново, 1982. – 16 с.
49. Горберг, Б.Л. Модификация текстильных тканей в низкотемпературной плазме тлеющего разряда: дис. ... канд. техн. наук : Горберг Борис Львович. – Иваново, 1985. – 220 с.
50. Мак-Таггарт, Ф. Плазмохимические реакции в электрических разрядах.: Пер. с англ. / Под ред. И.А. Маслова. – М: Атомиздат, 1972. – 256 с.
51. Арцимович, Л.А. Элементарная физика плазмы. – М.: Атомиздат, 1969. – 192 с.
52. Крапивина, С.А. Плазмохимические технологические процессы. – Л.: Химия, 1981. – 247 с.
53. Ясуда, Х. Полимеризация в плазме. – М.: Мир, 1988. – 374 с.
54. Максимов, А.И. Теория неравновесных процессов технологии электронных приборов: Учебное пособие. – М: ИХР РАН, 1984. – 306 с.
55. Полак, Л. С. и др. Теоретическая и прикладная плазмохимия / Л. С. Полак, А. А. Овсянников, Д. И. Словецкий – М.: Наука, 1975. – 304 с.
56. Рыбкин, В.В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов. Соросовский образовательный журнал, том 6, №3, 2000. – С. 59 – 64.

57. Бугаенко, Л.Г. Химия высоких энергий / Л.Г. Бугаенко, М.Г. Кузьмин, Л.С. Полак. – М.: Химия, 1988. – 368 с.
58. Федосов, С.В. Основные физико-химические процессы, протекающие при обработке рулонного материала в низкотемпературной плазме тлеющего разряда. Ученые записки инженерно-строительного факультета / С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев, Д.А. Шутов // Иванов. гос. архит.-строит. ун-т. – Иваново, 2012. – С. 87 – 89.
59. Вирин, Л.И. Ионно-молекулярные реакции в газах / Л.И. Вирин, Р.В. Джагацпанян, Г.В. Карачевцев. – М.: Наука, 1979. – 548 с.
60. Рыбкин, В.В. Физическая химия процессов в системе неравновесная плазма кислорода – полимер: дис. ... докт. хим. наук : 02.00.04 / Рыбкин Владимир Владимирович. – Иваново, 2000. – 287 с.
61. Смирнов, Б.М. Химия плазмы. – М.: Атомиздат, 1974. – 304 с.
62. Плазмохимические реакции и процессы / Под ред. Полака Л.С. – М.: Наука, 1981. – 162 с.
63. Франк-Каменецкий, Д.А. Лекции по физике плазмы. – М.: Атомиздат, 1968. – 288 с.
64. Оулет, Р. Технологическое применение низкотемпературной плазмы / Р. Оулет, М. Барбье, Р. Черемисинофф. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 144с.
65. Горберг, Б.Л. Модификация полиэфирных тканей методом газофазной плазменной прививочной полимеризации / Б.Л. Горберг, О.А. Бунин, А.И. Максимов, Б.Н. Мельников // Изв. вузов. технология текстил. пром-сти. – 1983. – С. 44 – 47.
66. Rakowski, W. Plasmabehandlung von Textilien Anwendungsmöglichkeiten und Entwicklungchancen / W. Rakowski, M. Okoniewski, K. Bartos, J. Zawadski // Melliland Textilber. – 1982. – V.63, №4. – P. 307 – 313.
67. Macoveanu, M.M. Grafting of Benzidine onto Binary Mixtures of Fabrics in Cold Discharge Plasma Conditions/ M.M. Macoveanu, G. Casacu, A. Goanid // Cellul. Chtm. and Technol. – 1985. – V.19, №6. – P. 627 – 638.

- 68.Максимов, А. И. Окислительные процессы в неравновесной плазме низкого давления / А.И. Максимов, В.И. Светцов. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1979. – Т. XXII, №10. – С. 1167 – 1185.
- 69.Данилин, В.С. Микроэлектроника. Вып. 2 (62) / В.С. Данилин, В.Ю. Киреев. – М., 1976. – С. 58 –65. – (Сер. 3. Электронная техника).
- 70.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.
- 71.Friedrich, J. Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren. Teil I: Strukturänderungen von Polymeren nach Plasmaätzung / J. Friedrich, G. Kühn, I. Gähde // Acta Polym. 1979/ – Bd.30/ – №8. – S. 470 – 477.
- 72.Энциклопедическая серия «Энциклопедия низкотемпературной плазмы». Тематический том VIII. Химия низкотемпературной плазмы. – М.: Янус-К, 2005. – 578 с .
- 73.Киреев, В.Ю. Травление материалов химически активными частицами, образующимися в плазме газовых разрядов / В.Ю. Киреев, В.С. Данилин. // Химические реакции в неравновесной плазме. /Под ред. Л.С. Полака – М.: Наука, 1983. – С. 115 – 136.
- 74.Полак, Л.С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. – М.: Наука, 1979. – 405 с.
- 75.Митченко, Ю.И. Структурно-химические превращения полимеров, подвергнутых действию газового разряда / Ю.И. Митченко, В.А. Фенин, А.С. Чеголя. // Высокомолекулярные соединения. А31. –1989. – №2, – С. 369 – 373.
- 76.Wakida, T. Changes in Bulk Property of Polyethelenterephthala-te Treated with Low Temperature Plasma / T. Wakida, L. Nau, H. Kawamura, T. Goto, T. Takagishi // Chem.Express,1986. – V.1, N2. – С. 133 – 136.
- 77.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.

78. Шарнина, Л.В. Научные основы и технологии отделки текстильных материалов с использованием низкотемпературной плазмы, новых препаратов и способов колорирования: автореф. дис. ... докт. техн. наук : 05.19.02 / Шарнина Любовь Викторовна. – Иваново, 2006. – 355 с.
79. Блиничева, И.Б. Активация суровых хлопчатобумажных тканей тлеющим разрядом с целью улучшения их гидрофильных свойств и интенсификации процессов пропитки/ И.Б. Блиничева, М.Ю. Бурмистрова, Б.Л. Горберг // Изв. вузов. Технология текстил. пром-сти. – 1988, – №12. – С. 141 – 146.
80. Гецас, С.И. Декоративная обработка изделий из пластмасс/ С.И. Гецас. – Л.: Химия, 1978. – 120 с.
81. Пономарев, А.Н. Кинетика и механизм химического взаимодействия низкотемпературной плазмы с полимерами / А.Н. Пономарев, В.Н. Василец // Материалы 9-й школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. Иваново, 1999. С. 18 – 32.
82. Шикова, Т.Г. Физико-химические закономерности взаимодействия низкотемпературной плазмы с некоторыми полимерными материалами. – Дис. ... канд. хим. наук. – Иваново, 2001. – 162 с.
83. Липин, Ю.В. Технология вакуумной металлизации полимерных материалов / Ю.В. Липин, А.В. Рогачев, С.С. Сидорский, В.В. Харитонов. – Гомель, 1994. – 206 с.
84. Maximov, A.I., Gorberg V.L., Titov V.A. // Textile chemistry – theory, technology, equipment / A.I. Maximov, V.L. Gorberg, V.A. Titov / Ed. A.P. Moryganov. N.Y.: NOVA Sci., 1997. P. 225 – 245.
85. Мельников, Б.Н. Прогресс текстильной химии / Б.Н. Мельников, И.Б. Блиничева, Г.И. Виноградова, В.И. Лебедева. – М.: Легпромбытиздат, 1988. – 240 с.
86. Ponomarev, A.N. // Plasma chemical modification of elastomers: 7th Symp. on plasma science for materials: (SPSM-7), Univ. of Tokyo. 16 – 17 June. 1984: Symp. proc. Tokyo. 1984. P. 53 – 58.

87. Абдрашитов, Э.Ф. Новый тип модифицированных резинотехнических изделий / Э.Ф. Абдрашитов, Л.А. Тихомиров, В.А. Тарасенко, А.Н. Пономарев // Машиностроитель. 1995. №10. С. 28.
88. Абдрашитов Э.Ф. Трение и износ плазмохимически модифицированных эластомеров / Э.Ф. Абдрашитов, В.А. Тарасенко, Л.А. Тихомиров, А.Н. Пономарев // Трение и износ. 2001. №2. С. 190 – 196.
89. Абдрашитов Э.Ф. Исследование трения и адгезии плазмомодифицированных силоксановых эластомеров / Э.Ф. Абдрашитов, А.Н. Пономарев // Трение и износ. 2001. №3. С. 311 – 316.
90. Рабинович, Ф.Н. Бетоны, дисперсно-армированные волокнами. – М.: НИИЖБ, 1976. – 73 с.
91. Рабинович, Ф.Н. Дисперсно-армированные бетоны. – М.: Стройиздат, 1989. – 174 с.
92. Дисперсно-армированные бетоны и конструкции из них: Тезисы докладов Республиканского совещания. – Рига: 1975. – 143 с.
93. Bushuev, N. // Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.). 1982. №27. – P. 341.
94. Миронова, Т.Я. Способ повышения гидрофильности бумаги – основы оболочки для пищевых продуктов / Т.Я. Миронова, Р.Б. Белодубровский, Л.Л. Василенко, И.С. Иванова, А.К. Филиппов, Г.З. Паскалов, С.А. Крапивина, Т.Н. Левицкая // Патент РФ № 2059742. Оpubл. 10.05.1996.
95. Маргулис, М.А. Образование пероксида водорода и окислов азота при электрическом разряде и ультразвуковой кавитации в дистиллированной воде / М.А. Маргулис, В.А. Гаврилов // Журнал физической химии. – 1992. – №3. – С. 771 – 775.
96. Титова, Ю.В. Физико-химические закономерности инициирования окислительных процессов в растворах электролитов стационарным и скользящим разрядами: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 : Титова Юлия Вадимовна. – Иваново, 1999. – 191 с.
97. Гончаров, В.С. Устройство для управления процессом обработки материала низкотемпературной плазмой / В.С. Гончаров // Патент США

- 4419869, кл. D06B3/10. Оpubл. 1983 (США), 23.10.1990, бюллетень №39 (СССР).
98. Каретников, Е.В. Устройство для плазмохимической обработки текстильных материалов / Е.В. Каретников, В.М. Спицин, С.Ф. Гришин // Патент РФ 2052003. Оpubл. 10.01.1996.
99. Спицин, В.М. Устройство для обработки волокнистого материала в плазме / В.М. Спицин, Е.В. Каретников, Б.Л. Горберг, С.Ф. Гришин, А.А. Иванов // Патент РФ 2052002. Оpubл. 10.01.1996.
100. Каретников, Е.В. Устройство для обработки волокнистого материала в плазме / Е.В. Каретников, С.Ф. Гришин, Б.Л. Горберг, А.А. Иванов, В.М. Спицин, В.Е. Постунов // Патент РФ 1714962. Оpubл. 10.11.2000, бюллетень №31.
101. Sando, Y. Apparatus for low-temperature plasma treatment of a textile product / Y. Sando, T. Goto, I. Tanaka, H. Ishidoshiro, M. Minakata // Патент США US4550578 А. Оpubл. 5.11.1985.
102. Федосов, С.В. Обзор конструкций установок для обработки рулонных материалов в низкотемпературной плазме тлеющего разряда / С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев // Информационная среда вуза. Материалы XIX Международной научно-технической конференции/ Ивановский гос. архит.-строит. ун-т. – Иваново, 2012. – С. 223 – 225 .
103. Горберг, Б.Л. Современное состояние и перспективы использования плазмохимической технологии для обработки текстильных материалов / Б.Л. Горберг // Текстиль. химия. – 2001. – №3. – С. 59 – 68.
104. Броудай, И. Физические основы микротехнологии / И. Броудай, Дж. Мерей. – М.: Мир, 1985. – 496 с.
105. Смирнов, В.И. Физико-химические основы технологии электронных средств: учебное пособие. – Ульяновск, УлГТУ, 2005. – 112 с.
106. Шутов, Д.А. Процессы микро- и нанотехнологий: лабораторный практикум. Ч. 2 / Д.А. Шутов, Д.В. Ситанов // ИГХТУ. – Иваново, 2006. – 135 с.

107. ГОСТ 22685-89. Формы для изготовления контрольных образцов бетона. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2006. – 11 с.
108. ГОСТ 30515-97. Цементы. Общие технические условия. – М.: ГУП ЦПП, 1998. – 54 с.
109. Wrobel, A. Effect of Plasma Treatment on Structure and Properties of Polymer Fabric/ A. Wrobel, M. Kryszewski, W. Rakowski //Polymer. – 1978. – V. 19. – №8. – P. 908 – 912.
110. ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2007. – 11 с.
111. ГОСТ 12602-93 (ИСО 8787-86). Бумага и картон. Определение капиллярной впитываемости. Метод Клемма. – Минск: Изд-во стандартов, 1995. – 8 с.
112. ГОСТ ИСО 1924-1-96. Бумага и картон. Определение прочности при растяжении. Часть 1. Метод нагружения с постоянной скоростью. – Минск: Изд-во стандартов, 1999. – 11 с.
113. Огурцов, В.А. Методы расчета и оптимизации процессов классификации сыпучих сред на виброгрохотах: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 : Огурцов Валерий Альбертович. – Иваново, 1983. – 148 с.
114. Протодьяконов, М.М. Методика рационального планирования экспериментов / М.М. Протодьяконов, Р.И Тедер. – М.: Наука, 1970. – 76 с.
115. Ахназарова, С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В.Кафаров. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.
116. Рыбкин, В.В. Кинетика и механизмы взаимодействия окислительной плазмы с полимерами / В.В. Рыбкин, В.А. Титов. – “Энциклопедия низкотемпературной плазмы” под ред. В.Е. Фортова , Серия Б, Т. VIII-1 – М: Янус, 2005. – С. 130 – 170.
117. Федосов, С.В. Модификация рулонных стеновых материалов низкотемпературной плазмой тлеющего разряда на примере ремонтного флизелина / С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев. Информационная

- среда вуза // Материалы XVIII Международной научно-технической конференции/ Ивановский гос. архит.-строит. ун-т. – Иваново, 2011. – С. 195 – 199.
118. Федосов, С.В. О применении плазменного модифицирования волокнистых и рулонных материалов в различных отраслях промышленности / С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SmarTex-2012): сборник материалов XV международного научно-практического семинара (28-29 мая 2012 года). – Иваново: ИГТА, 2012. – С. 82 – 85.
119. Федосов, С.В. Исследование влияния низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на гидрофильные свойства ремонтного флизелина / С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев, Д.А. Шутов // Вестник МГСУ. 2012. №1. – С. 63 – 67.
120. Таничев, М.В. Влияние параметров низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на гидрофильные свойства рулонных отделочных материалов (флизелина). Вестник научно-промышленного общества. – М: Изд. «Алев-В», 2012 г., выпуск 18. – С. 37 – 42.
121. Федосов, С.В. Тлеющий разряд как перспективный способ модифицирования поверхностных свойств материалов / С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев // Материалы Международной научно-технической конференции «Состояние и перспективы развития электротехнологии» (XVII Бенардосовские чтения). 29 – 31 мая 2013 г.. II том. Теплоэнергетика. –Иваново: ИГЭУ, 2013. – С. 351 – 354.
122. Федосов, С.В. Влияние тлеющего разряда постоянного тока на адгезионные и гидрофильные свойства ремонтного флизелина / С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев, Р.В. Слащёв, Д.А. Шутов // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. 2013. №9. – С. 66 – 70.

123. Федосов, С.В. Применение тлеющего разряда для улучшения свойств рулонных стеновых материалов / С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев // Шестьдесят шестая всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и магистрантов высших учебных заведений с международным участием. 23 апреля 2013 г., Ярославль. Ч. 2: тез. докл. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2013. – С. 340.
124. Федосов, С.В. Использование низкотемпературной плазмы тлеющего разряда для модификации гидрофильных и адгезионных свойств ремонтного флизелина / С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев // Шестьдесят пятая всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и магистрантов высших учебных заведений с международным участием. 18 апреля 2012 г., Ярославль. Ч. 2: тез. докл. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2012. – С. 388.
125. Таничев, М.В. Улучшение адгезионных свойств рулонных стеновых материалов на флизелиновой основе, обработанных в тлеющем разряде / М.В. Таничев, С.В. Федосов, М.В. Акулова // Строительство – формирование среды жизнедеятельности: сб. тезисов Семнадцатой международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых (23 – 25 апреля 2014 г., г. Москва). – Москва: МГСУ, 2014. – С. 1059 – 1061.
126. Федосов, С.В. Оценка влияния низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на гидрофильные, адгезионные и прочностные свойства ремонтного флизелина / С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев // Информационная среда вуза. Материалы XX Международной научно-технической конференции/ Ивановский гос. политехн. ун-т. – Иваново, 2013. – С. 186-188.
127. Таничев, М.В. Влияние плазмообразующего газа на свойства флизелина при его обработке в тлеющем разряде / М.В. Таничев, Д.А. Шутов, Р.В. Слащёв // Строительство – формирование среды жизнедеятельности: сб. тезисов Шестнадцатой международной

межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых (24 – 26 апреля 2013 г., г. Москва). – Москва: МГСУ, 2013. – С. 556 – 558.

128. Баринов, С.М. Влияние условий разряда на закономерности роста и свойства полимерных пленок, образующихся в плазме пониженного давления в метане / С.М. Баринов, А.А. Кучумов, А.М. Ефремов, В.И. Светцов // Монография «Исследования и разработки в области нанотехнологий-2013» /Под ред. В.И. Светцова; Иван.гос. хим. – технол. ун-т,-Иваново, 2013, с.34-60.
129. Баринов, С.М. Влияние параметров разряда на кинетику роста полимерной пленки, полученной при плазменной полимеризации метана / С.М. Баринов, А.А. Кучумов, А.М. Ефремов, В.И. Светцов // «Наноинженерия», 2012, № 9(15), с. 3-7.
130. Федосов, С.В. Дисперсионный анализ изменения гидрофильных свойств флизелина в зависимости от параметров его обработки в тлеющем разряде / С.В. Федосов, М.В. Таничев, М.В. Акулова, Р.В. Слащёв, Д.А. Шутов // Вестник МГСУ. 2012. №9. – С. 172-178.
131. Федосов, С.В. Изменение гидрофильных и адгезионных свойств рулонных стеновых материалов при их обработке в низкотемпературной плазме тлеющего разряда С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев // Разработка машин и агрегатов, исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий: сб. науч. тр. по материалам круглого стола, посвященного науч. шк. акад. РААСН, д-ра техн. наук, проф. С.В. Федосова / Иван. гос. политехн. ун-т. – Иваново: ПресСто, 2013. – С. 15 – 19.
132. Таничев, М.В. Влияние тлеющего разряда на адгезионную способность и окрашиваемость рулонных стеновых материалов / М.В. Таничев, С.В. Федосов, М.В. Акулова // Сборник материалов межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием «Молодые ученые – развитию текстильно-

- промышленного кластера (ПОИСК-2014)». Часть 2. – Иваново, ИВГПУ. – С. 176 – 177.
133. Чешкова, А.В. Унификация технологии отделки тканей: экономичность и экологичность / А.В. Чешкова, О.В. Козлова // Изв. вузов. «Технология легкой пром-сти», СПГУТиД. 2013, № 2. – С. 37-42.
134. Барашкова, Н.Н. Способ компьютерного определения изменения окраски текстильных полотен при оценке ее устойчивости к физико-химическим воздействиям / Н.Н. Барашкова, О.А. Шаломин, Б.Н. Гусев, А.Ю. Матрохин // Патент РФ № 2439560. Оpubл. 10.01.2012, бюл. №1.
135. Привалова, Т.А. Способ подбора цвета посредством анализа электронного изображения / Т.А. Привалова, А.В. Романов, Н.А. Тихомирова, В.Е. Романов, Е.Н. Гришина, Ф.Ю. Телегин // Патент РФ № 2327120. Оpubл. 20.06.2008, бюл. №17.
136. Сокова, Г. Г. Определение коэффициента цветности в ткани // Известия высших учебных заведений. Серия: технология текстильной промышленности. 2006. №5 (293). – С. 33-34.
137. Grzegorz, P. Finflub von Neidertemperatur. Plasma auf Finsturtur und Anfäarblarkeit von Polyesterfasern/ P. Grzegorz, G.W. Urbanczyk, B. Lipp-Symonwicz, St. Kowylska // Melliand Textilber. – 1983, V. 64. – №11. – P. 838 – 840.
138. Методические рекомендации (инструкция) по планированию, учету и калькулированию себестоимости продукции лесопромышленного комплекса (утв. Минпромнаукой РФ 26.12.2002) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.alppp.ru/law/finansy/buhgalterskij-uchet-i-finansovaja-otchetnost/3/metodicheskie-rekomendacii-instrukcija-po-planirovaniyu-uchetu-i-kalkulirovaniyu-sebestoim.html>

Приложения

Приложение 1

Виды рулонных стеновых материалов

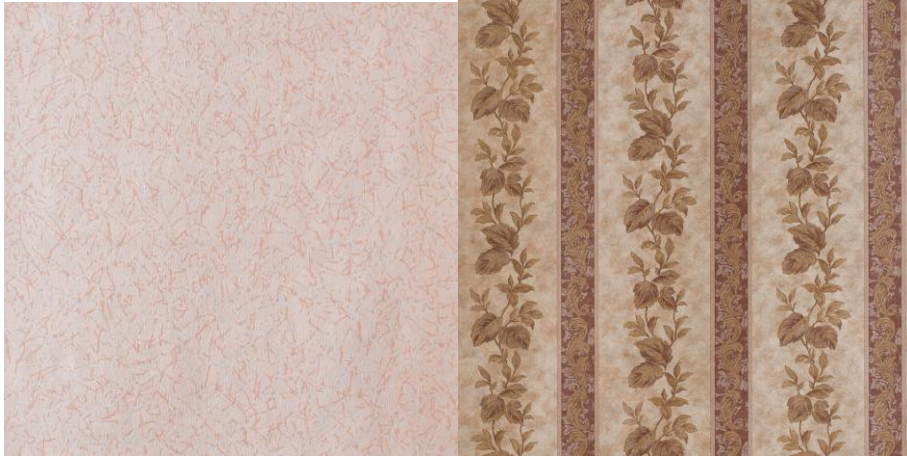


Рисунок П.1. Однослойные бумажные обои

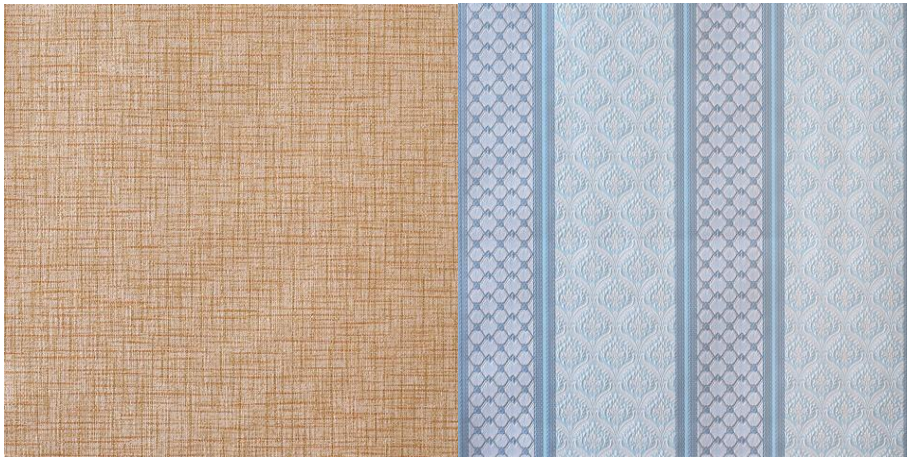


Рисунок П.2. Двухслойные бумажные обои



Рисунок П.3. Виниловые обои на бумажной основе

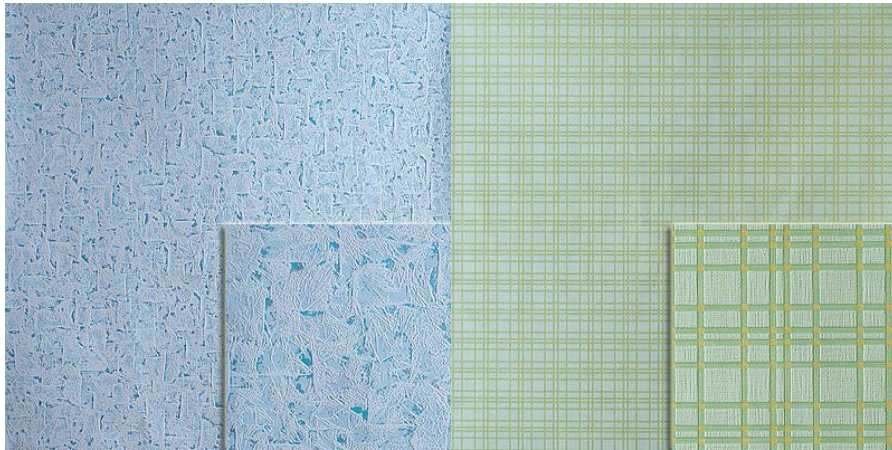


Рисунок П.4. Виниловые обои на флизелиновой основе с нанесённым цветным рисунком

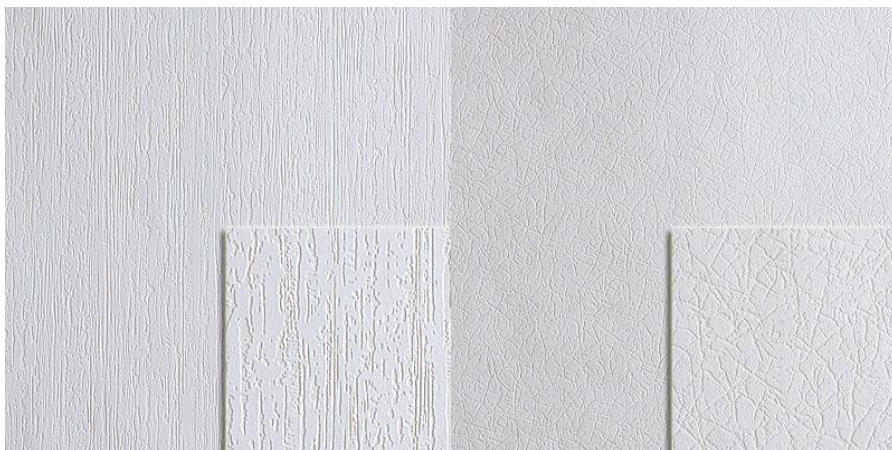


Рисунок П.5. Виниловые обои на флизелиновой основе, предназначенные под покраску

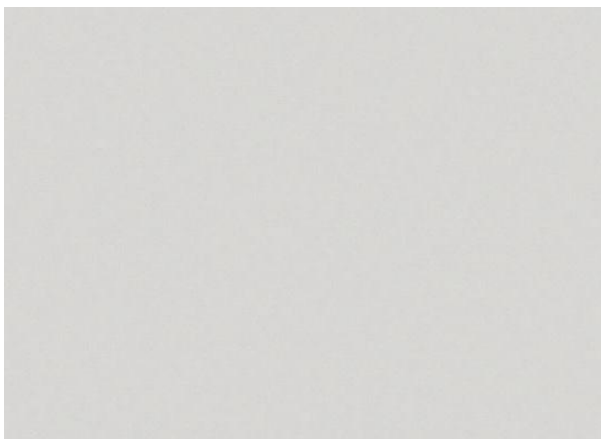


Рисунок П.6. Ремонтный флизелин

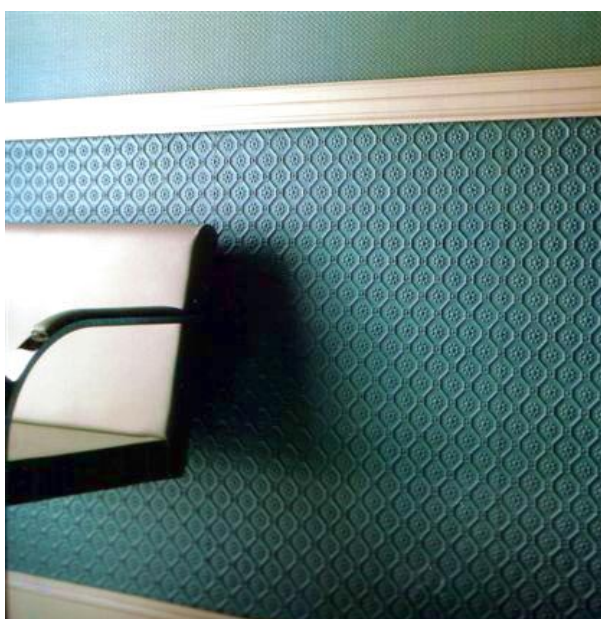
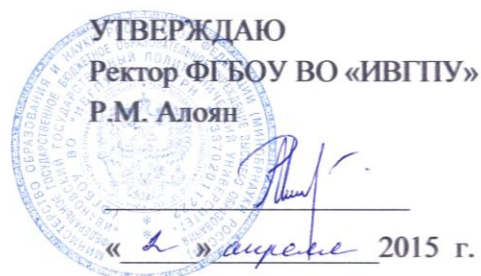


Рисунок П.7. Линкруст

УТВЕРЖДАЮ
Ректор ФГБОУ ВО «ИВГПУ»
Р.М. Алюян



« 2 » апреля 2015 г.

АКТ

О внедрении в учебный процесс результатов диссертационной работы
Таничева Максима Владимировича на тему:
«Рулонные стеновые материалы на флизелиновой основе,
модифицированные низкотемпературной плазмой тлеющего разряда»

Настоящим актом удостоверяется, что результаты диссертационной работы Таничева Максима Владимировича на тему: «Рулонные стеновые материалы на флизелиновой основе, модифицированные низкотемпературной плазмой тлеющего разряда» внедрены в учебный процесс на кафедре «Строительное материаловедение, специальные технологии и технологические комплексы» Ивановского государственного политехнического университета. Результаты диссертационной работы Таничева М.В. использованы в дисциплине «Научно обоснованные методы регулирования свойств стеновых и отделочных материалов» при подготовке магистров по направлению 270800.62 «Строительство» по магистерской программе 270800.68.05 «Технология строительных материалов, изделий и конструкций».



Акулова М.В., д.т.н., профессор,
зав. кафедрой «Строительное
материаловедение, специальные
технологии и технологические комплексы»