

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА  
В ТЕКСТИЛЬНОЙ И СТРОИТЕЛЬНОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**Иваново 2008**

**Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
Ивановский государственный химико–технологический университет**

**М.В. Акулова, Б.Н. Мельников,  
С.В. Федосов, Л.В. Шарнина**

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА  
В ТЕКСТИЛЬНОЙ И СТРОИТЕЛЬНОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**Иваново 2008**

УДК 691.629.67

Применение тлеющего разряда в текстильной и строительной промышленности: монография /М.В. Акулова [и др.] Иван. гос. хим.-техн. ун-т. – Иваново, 2008 -232 с. – ISBN 978-5-9616-0256-2

В монографии изложены основы плазмохимии, описаны физико-химические процессы, протекающие при действии низкотемпературной плазмы на полимерные материалы и вызывающие изменение комплекса их свойств. Приведены примеры практического использования плазмохимических процессов в отделочном производстве текстильной промышленности, производстве и применении строительных материалов.

Издание предназначено для студентов и аспирантов, научных работников и инженеров, специалистов, работающих в текстильной промышленности и строительной индустрии.

Табл. 53. Ил.51. Библиогр. 169 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Ивановского государственного химико–технологического университета

Рецензенты:

доктор технических наук Кохомов П.А. (Ивановский государственный  
архитектурно–строительный университет)  
кандидат технических наук Циркина О.Г. (кафедра химии,  
Ивановская государственная текстильная академия)

ISBN 978-5-9616-0256-2

©

Ивановский  
государственный  
химико-технологический  
университет, 2008

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| ВВЕДЕНИЕ   | 5   |
| 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ   |     |
| 1.1. Краткая характеристика тлеющего разряда   | 9   |
| 1.2. Основные физико-химические процессы, протекающие при действии низкотемпературной плазмы                 | 12  |
| 1.3. Описание установок плазмохимических реакторов низкого давления для обработки материалов                 | 17  |
| 1.3.1. Установки для обработки малоразмерных изделий   | 18  |
| 1.3.2. Установки непрерывного действия для обработки рулонных материалов в тлеющем разряде                   | 19  |
| 2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙ ПЛАЗМЫ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ                       |     |
| 2.1. Физико-химические основы воздействия низкотемпературной плазмы на полимерные материалы                  | 21  |
| 2.2. Изменения физико-химических свойств поверхности полимерного материала                                   | 23  |
| 2.3. Воздействие тлеющего разряда на волокнистые материалы   | 28  |
| 3. ЭФФЕКТЫ ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ТЕКСТИЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ   | 31  |
| 3.1. Изменение гидрофильных свойств  | 32  |
| 3.2. Изменение адгезионных свойств   | 52  |
| 3.3. Противозагрязняемые свойства текстильных материалов   | 54  |
| 3.4. Прочностные свойства  | 62  |
| 3.5. Малоусадочность, малосвойлачиваемость, формоустойчивость текстильных материалов                         | 69  |
| 3.6. Электрофизические свойства  | 75  |
| 3.7. Фрикционные свойства  | 79  |
| 4. ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ                                    | 82  |
| 4.1. Устойчивость эффекта плазменной активации   | 84  |
| 4.2. Подготовка текстильных материалов   | 89  |
| 4.3. Колорирование   | 110 |
| 4.4. Заключительная отделка  | 119 |
| 4.5. Другие возможности использования плазменных технологий в легкой промышленности                          | 129 |
| 5. ДИСПЕРСНО – АРМИРОВАННЫЕ БЕТОНЫ   | 134 |
| 5.1. Материалы, используемые для производства фибробетонов, и их влияние на свойства строительного композита | 137 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.2. Технологии производства дисперсно-армированных бетонов   | 146 |
| 5.3. Исследование физических и физико-механических свойств армирующих неметаллических волокон фибробетонов, модифицированных тлеющим разрядом | 148 |
| 5.3.1. Влияние времени обработки тлеющим разрядом на водопоглощение волокон   | 152 |
| 5.3.2. Влияние обработки тлеющим разрядом на смачиваемость волокон фибробетона  | 158 |
| 5.3.3. Влияние времени обработки тлеющим разрядом на капиллярность волокон  | 161 |
| 5.3.4. Исследование изменения прочностных характеристик волокон в зависимости от параметров обработки тлеющим разрядом                        | 163 |
| 5.3.5. Влияние модификации тлеющим разрядом волокон фибробетонов на их адгезионные характеристики к строительному композиту                   | 165 |
| 5.4. Влияние модификации волокон фибробетона тлеющим разрядом на свойства цементного и гипсового камня  | 177 |
| 5.4.1. Дифференциально-термический анализ (ДТА) бетона на основе цемента и гипса, армированного модифицированными тлеющим разрядом волокнами  | 178 |
| 5.4.2. Фазовый рентгеновский анализ структуры фибробетона, армированного модифицированными волокнами, на границе «бетон-волокно»              | 190 |
| 5.4.3. Предельная прочность при сжатии цементного и гипсового камня, армированного модифицированным волокном                                  | 194 |
| 5.4.4. Предельная прочность при изгибе цементного и гипсового камня, армированного модифицированным волокном                                  | 202 |
| 5.5. Исследование водопоглощения цементного и гипсового фибробетона, армированного модифицированным волокном                                  | 210 |
| 5.6. Составы фибробетонов, армированных модифицированными тлеющим разрядом волокнами  | 215 |
| 5.7. Экономические показатели фибробетона, армированного модифицированными волокнами  | 217 |
| Библиографический список  | 220 |

## ВВЕДЕНИЕ

Применение нетрадиционных технологий, основанных на использовании электрохимических, плазменных, лазерных, электроимпульсных и других высокоэффективных способов обработки материалов, существенно изменяет свойства изделий различной структуры и назначения.

Новым перспективным направлением модификации свойств материалов является применение источников частиц высоких энергий, в частности, низкотемпературной плазмы. Применение плазменного воздействия для улучшения свойств различных волокон, пленок, рулонных материалов широкого профиля позволит осуществить такие процессы отделки, которые невозможны в обычных условиях. Обработка плазмой позволяет изменить поверхностные свойства материалов, не изменяя их объемных характеристик. Появляется возможность получать материалы с принципиально новыми физико-химическими и физико-механическими характеристиками.

В связи с широким распространением синтетических полимерных материалов появилось много новых проблем. Эти материалы имеют хорошие объемные свойства – прочность, гибкость, несминаемость, при неудовлетворительных с технологической и потребительской точки зрения поверхностных свойствах. Модифицирование свойств поверхностей синтетических полимерных материалов улучшает их гидрофильность, окрашиваемость, печатные свойства, адгезию к металлическим и неметаллическим покрытиям [1].

Текстильное отделочное производство отличается высоким водопотреблением: удельные расходы воды отделочных фабрик колеб-

лются от 100 до 300-400л на кг выпускаемой ткани [2]. Это приводит к большим объемам промышленных стоков и требует дополнительных вложений на их очистку. Использование плазмы, обладающей поверхностным действием, позволит заменить некоторые жидкостные процессы, требующие применения химических реагентов, на кратковременную обработку текстильного материала в газовом разряде, практически без выделения вредных веществ. Это дает возможность снижения водо- и материалопотребления и улучшения целого комплекса потребительских и технологических свойств текстильных материалов. Комплексно воздействуя на текстильные материалы и интенсифицируя технологические процессы их отделки, плазменные технологии имеют широкие перспективы внедрения в текстильно-отделочное производство.

С другой стороны, возможность использования плазмы в промышленном масштабе этим не ограничивается. В настоящее время осуществляются попытки использования плазменных технологий и в других отраслях промышленности, в частности, в стройиндустрии.

Одной из важных задач современного бетоноведения является создание эффективных материалов с повышенными прочностными и эксплуатационными свойствами. Перспективным видом таких материалов являются композиты, обширный класс композитных материалов представляют дисперсно-армированные бетоны. Дисперсное армирование производится волокнами (фибрами), равномерно распределенными по объему строительной матрицы. Для этого используются различные виды металлических волокон, неметаллических волокон минерального или органического происхождения [3,4]. Номенк-

латура искусственных волокон достаточно обширна, однако не все они, по тем или иным причинам, могут быть использованы в серийном производстве [5]. В настоящее время в основном используют стальные, стеклянные и полимерные волокна [3,4,6,7]. Такое армирование позволяет создавать достаточно эффективные конструкционные материалы. В качестве армирующего компонента могут быть использованы и природные волокна для получения тепло- и звукоизоляционных композитов. Основным недостатком, сдерживающим применение неметаллических волокон в качестве армирующего компонента, является то, что, практически, все они имеют низкую прочность сцепления, а зачастую не способны сцепляться со строительным камнем [8]. Это влияет на прочностные и эксплуатационные свойства получаемых материалов, ограничивает номенклатуру неметаллических волокон, используемых для армирования бетонных конструкций. Применение плазмы тлеющего разряда для обработки фиброволокон позволит расширить ассортимент волокнистых материалов, улучшить их адгезионные свойства, что, в свою очередь, приведет к улучшению физико-механических свойств фибробетонов.

Ассортимент рулонных материалов огромен. Известна обработка пленок тлеющим разрядом [1]. В строительстве, при отделке помещений, широко используются стеновые рулонные материалы. Ежегодно их ассортимент увеличивается, они становятся более качественными, более объемными, более тяжелыми. Однако теперь встает проблема их монтажа. Разрабатываются специальные клеи, срок пропитки материала клеем достигает 40 минут. Обработка материала плазмой позволяет сократить сроки пропитки до нескольких секунд,



увеличивает адгезию клея к материалу, что, в свою очередь, улучшает приклеивание материала к различным поверхностям – бетонным, гипсовым, деревянным и др. Это дает возможность использовать более дешевые клеи.

В книге описываются научные основы процессов, происходящих при различных способах модификации материалов тлеющим разрядом переменного тока, виды оборудования и технологические приемы плазменной обработки. Рассмотрены проблемы теплопереноса на поверхности бетонной подложки, свойства покрытий и бетонной подложки после плазменной металлизации. Даны расчеты экономической эффективности применения плазмы тлеющего разряда для улучшения свойств различных материалов.

Новизна технологических решений, разработанных группой авторов, подтверждена патентами РФ, а изготовленные изделия и технологии отмечены дипломами и медалями инновационных салонов.

# 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

## 1.1. Краткая характеристика тлеющего разряда

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 возбужденные частицы перемещаются с достаточно высокими скоростями под влиянием сильных электрических полей.

Тлеющий разряд – один из наиболее распространенных видов газового разряда, что связано с легкостью его получения и поддержания. Это самостоятельный разряд, возникающий в газе при пониженном давлении.

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.

Вольт-амперная характеристика прохождения электрического тока через газовый зазор показана на рис. 1.1, а внешний вид тлеющего разряда в цилиндрической разрядной трубке и его основные характеристики схематично изображены на рис. 1.2. Разрядный промежу-

ток по чередованию темных и светлых участков делится на ряд областей. Эти внешние изменения структуры разряда, как показано на рис. 1.2, отвечают ходу потенциала  $V$ , напряженности поля  $E$  и плотности объемного заряда  $\rho$ . Постоянный градиент потенциала  $\rho=0$  соответствует области разряда, называемой положительным столбом. Это зона плазмы [1].

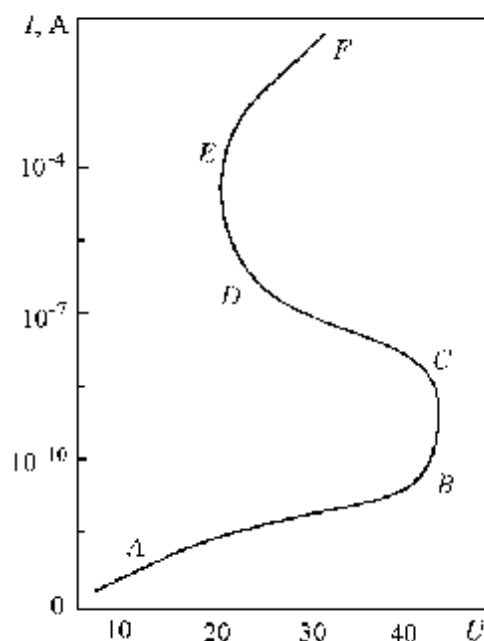


Рис.1.1. Вольт–амперная характеристика тлеющего разряда:  
 АВ – область насыщения; ВС– таунсендовский разряд;  
 CD – переходная область; DE – нормальный тлеющий разряд;  
 EF – аномальный тлеющий разряд

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 в основном положительными ионами. Поэтому пространственный заряд на небольшом расстоянии от катода меняет свой знак и становится положительным. Возни-

кает поле объемного заряда, ускоряющее бомбардирующие катод ионы. 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 вызвали появление как раз одного нового электрона. При этом процесс в катодной области будет самоподдерживающимся, и разряд не погаснет [1].

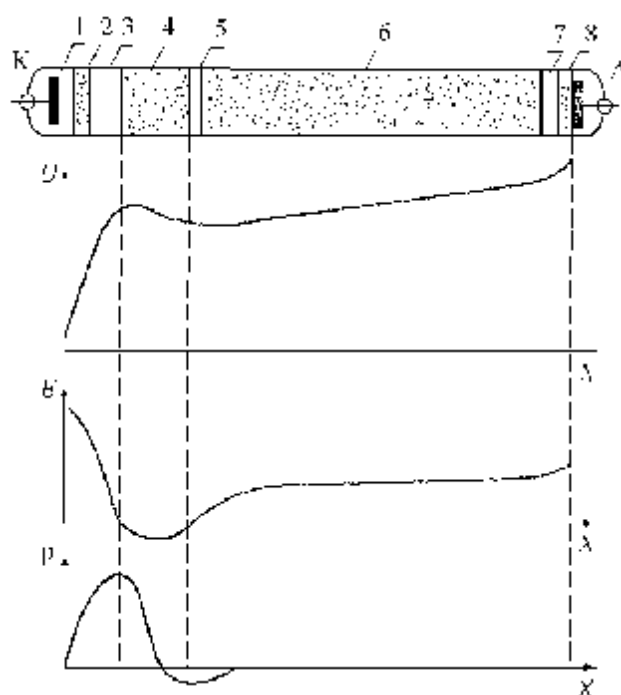


Рис. 1.2. Основные зоны тлеющего разряда:

- 1 – астоново темное пространство; 2 – первое катодное свечение;
- 3 – катодное темное пространство; 4 – второе катодное свечение;
- 5 – Фарадеево темное пространство; 6 - положительный столб;
- 7 – анодное темное пространство; 8 – анодное свечение

При низких частотах, ниже нескольких сотен герц, характеристики периодического разряда мало отличаются от характеристик соответствующего разряда постоянного тока. При этом в начале каждо-

го 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 вольт-амперной характеристике разряда. При росте частоты выше нескольких килогерц состояние разряда как целого почти не успевает изменяться в течение полупериода, и степень ионизации остается практически неизменной. При достаточно высоких частотах амплитуда колебаний электронов становится много меньше расстояния между электродами. Процессы на электродах перестают быть существенными. Электроды уже не являются необходимыми для поддержания разряда [1].

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 десятка МГц) [1].

## **1.2. Основные физико-химические процессы, протекающие при действии низкотемпературной плазмы**

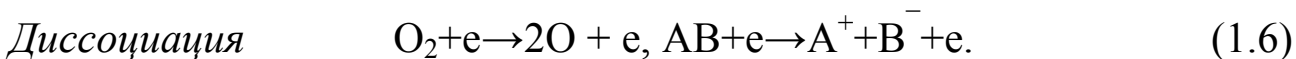
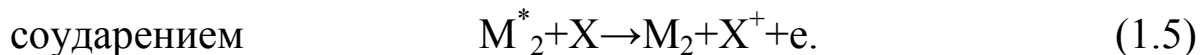
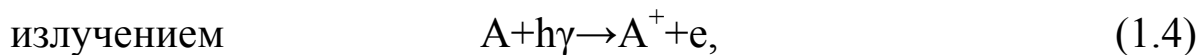
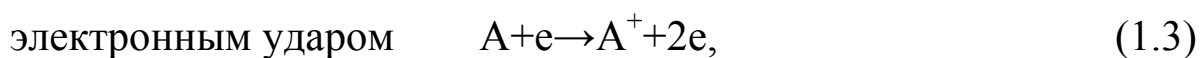
Низкотемпературная плазма представляет собой состояние ионизированного газа с достаточно высокой степенью ионизации ( $10^{-8}$  –  $10^{-6}$ ) [9,10]. Приобретенная под действием приложенного внешнего электрического поля энергия (1-10эВ) свободных электронов расхо-

дуются ими в результате упругих и неупругих столкновений с нейтральными тяжелыми 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 [11]. 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.

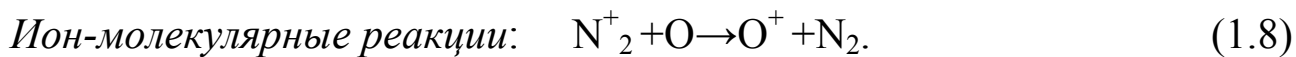
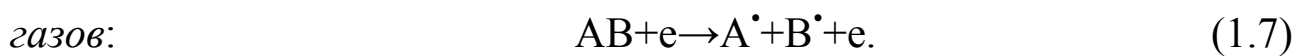
Можно выделить несколько элементарных процессов, имеющих место в плазме газовых разрядов, независимо от способа их возбуждения [9,13]:



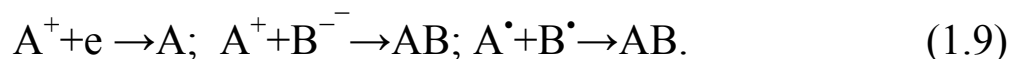
*Ионизация:*



*Образование свободных радикалов в плазме молекулярных*



*Процессы рекомбинации:*



Круг процессов, происходящих в газоразрядной плазме, не ограничивается приведенными выше простейшими схемами: он широк и многообразен. Изучению этих процессов посвящено большое число исследований [14-19].

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  $10^4 - 10^5 \text{ К}$ , кванты резонансного излучения (УФ,  $\gamma$  и рентгеновское излучение), заряженные частицы, нейтральные атомы и молекулы в различных электронно-возбужденных состояниях, свободные радикалы, а также различные кластеры, являющиеся нейтральными или заряженными многочастичными образованиями, возникающими за счет сил межмолекулярного взаимодействия.

Невысокая эффективность передачи кинетической энергии от электронов к тяжелым 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 тяжелых частиц. Поэтому ионная температура на два порядка меньше электронной и близка к температуре окружающей среды.

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 можно разделить на две основные категории [9, 20].

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, содержащая, по крайней мере, один тип органического соединения, который может быть осажден в виде полимера.

Плазменная система представляет собой частично ионизированный газ, стационарное состояние которого поддерживается за счет энергии внешнего электромагнитного поля. Электроны, перенося энергию поля к тяжелым частицам, расходуют свою энергию в результате упругих и неупругих соударений с тяжелыми частицами. Часть этих соударений приводит к образованию химически активных частиц (свободные радикалы, атомы, ионы, электронно-возбужденные молекулы) [21]. 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.

В целом активирующее действие плазмы можно представить схемой, изображенной на рис. 1.3 [22].



Рис. 1.3. Схема процессов активации в плазме низкого давления

Однако существует мнение, что в связи с малой массой возможно глубокое проникновение электрона в структуру модифицируемого материала и в результате должно наблюдаться значительное ухудшение физико-химических свойств материала. Так как этого не происходит, то более вероятными кажутся предположения, что активация материала протекает под действием ионов или возбужденных молекул и атомов, или ультрафиолетового излучения, или всех частиц одновременно [23].

### **1.3. Описание установок плазмохимических реакторов низкого давления для обработки материалов**

При рассмотрении типов газовых разрядов, которые могут быть использованы в отделочном производстве для модифицирования свойств материалов или для интенсификации технологических процессов отделки нельзя обойти вниманием такие виды разрядов, возбуждаемых в плазменно-растворных системах, как разряды с электролитными электродами, горящие в воздушном промежутке, и разряды, целиком сосредоточенные в объеме жидкости. К первому относится тлеющий разряд, ко второму - диафрагменный. Общим для плазменно-растворных разрядов является наличие двух источников активных частиц: зона плазмы и поверхностный слой раствора.

Учитывая особенности возбуждения и технологические эффекты различных разрядов, для обработки строительных и текстильных материалов используют классическую низкотемпературную плазму газового тлеющего разряда [24,25].

#### ***1.3.1. 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). Эти реакторы разработаны 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 обра-

ботку небольших изделий из пластмасс. Некоторые схемы таких установок различных конструкций приведены на рис. 1.4 и 1.5 [1].

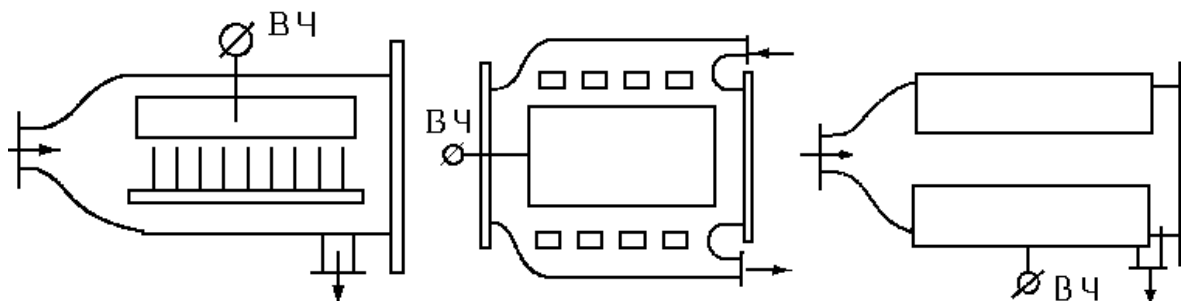


Рис.1.4. Схемы плазмохимических реакторов для обработки кремниевых пластин

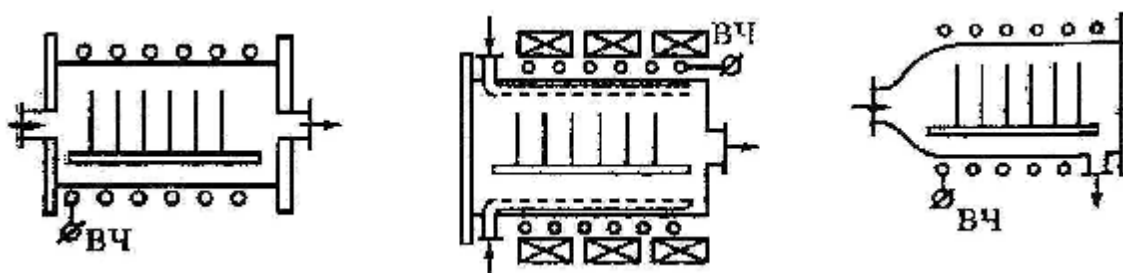


Рис.1.5. Схемы плазмохимических реакторов для обработки кремниевых пластин и изделий из пластмасс

### ***1.3.2. Установки непрерывного действия для обработки рулонных материалов в тлеющем разряде***

Эти виды плазмохимических реакторов находят применение прежде всего в текстильной и легкой промышленности. Проектированием и изготовлением пилотных и промышленных установок для обработки полимерных материалов в виде пленок, волокон и тканей занимается группа ученых, возглавляемая Горбергом Б.Л., работающая в течение двух десятилетий в Ивановском НИЭКМИ, а с 2003 го-

да в ГОУВПО ИГХТУ. За годы работы группой в сотрудничестве с иностранными фирмами создано 14 видов плазменного оборудования, предназначенного как для проведения научных исследований, так и для работы в условиях производства. Часть оборудования установлена на отечественных предприятиях - Павлово-Пасадская платочная мануфактура, завод «Импульс» г. Иваново, другие - на текстильных предприятиях Италии, Китая и Южной Кореи.

Особенностью этих установок является конструкция электродной системы, разработанная еще в начале 80-х годов прошлого века [26, 27], в которой обработка рулонного материала происходит в области перекрытия зон тлеющего разряда противоположных электродных пар.

На рис.1.6 показана схема одной из промышленных установок УПХ-140 для обработки тканей шириной до 140см.

Более поздние экземпляры промышленного оборудования позволяют производить обработку тканей шириной до 180 см (KPR-180 - для обработки шерстяных, синтетических и шелковых тканей), 200 см (KPR-200 для обработки нетканых материалов) и даже 260 см (KPR-270 для обработки полиэфирных тканей, идущих на изготовление сетчатых шаблонов для печати тканей). Новейшее промышленное оборудование позволяет вести обработку как в ручном, так и в автоматическом режимах, оно стало более компактным и производительным, в нем отсутствует загрузочное устройство (рис.1.7).

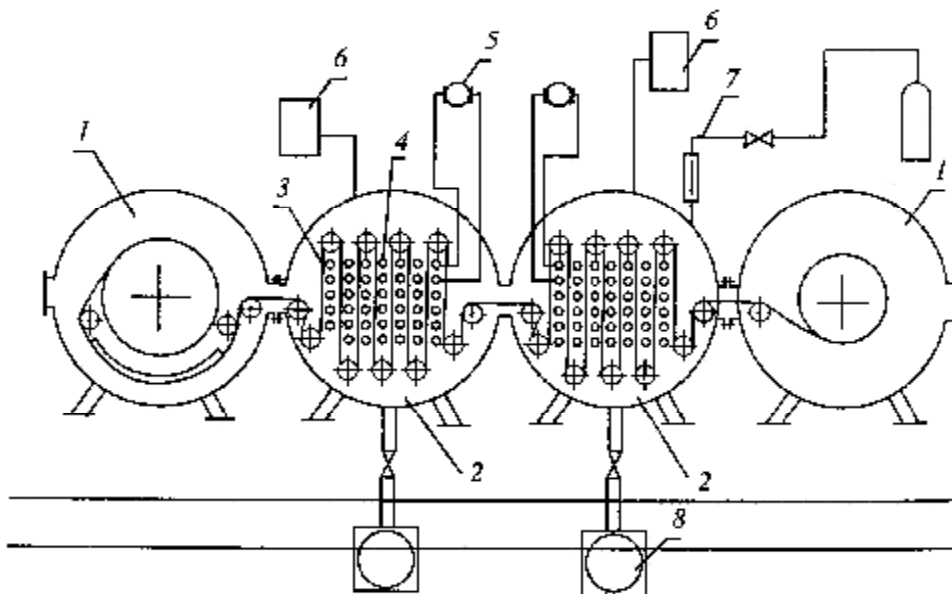


Рис. 1.6. Принципиальная схема промышленной установки УПХ-140:  
 1- раскатная и накатная камеры; 2 – рабочие камеры;  
 3 – обрабатываемая ткань; 4 – электродные системы; 5 – источник питания;  
 6 – контроль давления; 7 – система напуска газа;  
 8 – вакуумный насос

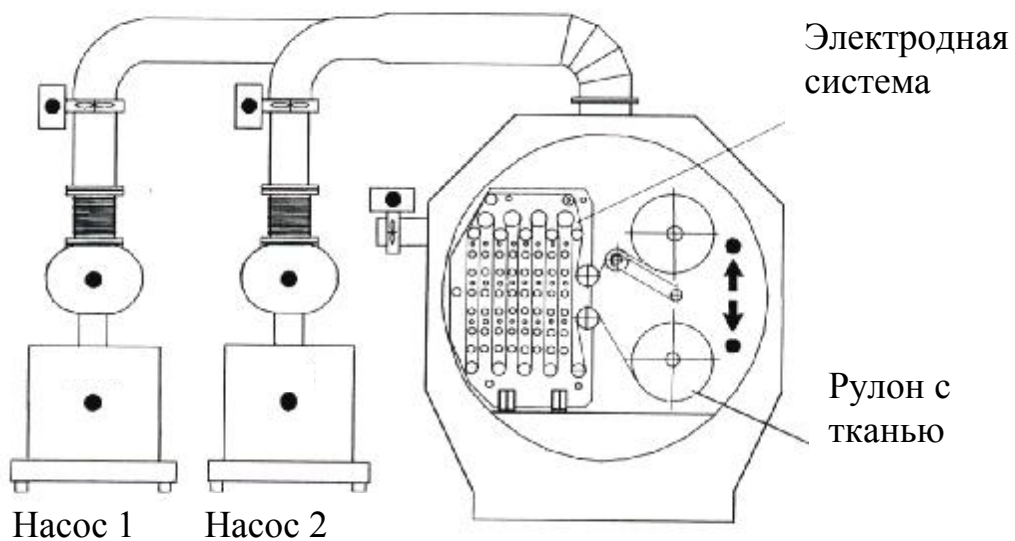


Рис. 1.7. Схема КРР – 270

## **2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙ ПЛАЗМЫ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

### **2.1. Физико-химические основы воздействия низкотемпературной плазмы на полимерные материалы**

Физико-химическая активность плазмы, известная уже более 100 лет, систематически начала исследоваться только с конца 50-х годов прошлого века. Более четырех десятилетий в Иванове 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.

Вакуумно-плазменные системы являются системами неравновесными, в которых химическая активация сосредоточена в объеме плазмы или в пограничных областях, т.е. в поверхностном слое полимера. Химические процессы, протекающие в этих системах, относятся к химии высоких энергий [11]. Конечные стабильные продукты процессов возникают в результате сложной последовательности быстрых реакций промежуточных активных частиц различного типа, концентрация которых может быть достаточно высокой.

Совокупность разнообразных по химической активности, энергии и проникающей способности частиц делает низкотемпературную плазму мощным инструментом модификации свойств полимерных

материалов, сочетающем в себе элементы как химических, так и физических факторов воздействия.

По химическому составу газовой фазы плазму условно можно разделить на [13, 20] неполимеризующую и полимеризующую. Несмотря на то, что полимеризующая плазма представляет значительный интерес для модификации свойств полимерных материалов [28-31], на сегодняшний день этот метод еще 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.

Неравновесная плазма является генератором целого комплекса активных агентов. Широкий набор химически активных частиц и возможность существенного нагрева обрабатываемого материала приводят к предположению о наличии в плазмоллизе полимеров процессов, характерных для радиационной химии и фотохимии высокомолекулярных соединений и для их термической и термоокислительной деструкции [1]. Термодеструкция полимеров может идти с выделением мономеров или крупных осколков цепей, что зависит от вида полимера.

## **2.2. Изменения физико-химических свойств поверхности полимерного материала**

В условиях плазмы поверхность полимера подвергается одновременному действию различных по химической и энергетической активности частиц, и в механизме этого процесса присутствуют черты термодеструкции, фотолиза и радиолита. Кроме этого, хотя в условиях «холодной» плазмы температура сравнительно невелика, ее влияние отражается на кинетике плазменных процессов [12].

Изменение свойств поверхности – ее модифицирование наблюдается при минимальных дозах плазменного воздействия. Изменяется поверхностная энергия, поверхность становится более гидрофильной или гидрофобной, изменяется химический состав поверхностного слоя, его структура, его окислительно-восстановительная активность. Возрастание дозы может вести к увеличению глубины модифицированного слоя. В этом слое образуются и разрушаются функциональные группы, происходит разрыв химических связей и молекулярных цепей с образованием свободных радикалов, двойных связей, сшивок и выделением низкомолекулярных газообразных продуктов, уносящих часть вещества полимера – травление [1].

В работах [32,33] предлагается эффекты плазменного воздействия на полимерный материал делить на специфические и неспецифические. 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 (~ 5 мкм) слое полимера.

Неспецифический, или глубинный эффект, вызывает деструкцию полимера, образование радикалов, двойных связей и сшивок и охватывает слой глубиной вплоть до  $5 \cdot 10^3$  мкм. Этот эффект вызван поглощением энергии молекулой полимера от активных частиц плазмы (УФ-кванты, возбужденные атомы и молекулы, ионы и др.) и передачей этой энергии вдоль цепи макромолекулы, что оказывает влияние на характер последующих эффектов. Поэтому неспецифические эффекты мало зависят от состава плазмообразующего газа.

Многочисленные исследования, проведенные с применением метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), свидетельствуют о наличии на обрабатываемой в плазме поверхности полимеров свободных радикалов, образованных в результате разрыва ковалентных связей [12,34,35]. При этом вид образующихся радикалов определяется химической природой полимерного материала и не зависит от плазмообразующей среды. Условия обработки (тип газа, плотность тока разряда, длительность обработки) изменяют лишь концентрацию радикалов и соотношение их в спектре. Предельные концентрации радикалов достигают  $10^{13} - 10^{15}$  см<sup>3</sup>, а глубина слоя, на которой они обнаруживаются, может достигать 40 мкм [34]. Такие большие глубины генерации свободных радикалов и схожесть спектров плазмоактивированных и радиационно обработанных материалов объясняются действием частиц, обладающих достаточно большим запасом энергии и способных вызвать диссоциацию связей C–H; C–C; C–N; C–Cl; S–S,

энергия которых для различных материалов представлена в монографии Ренби В. и Рабека Я. [36].

Исследования, проведенные в работе [37], показали, что, несмотря на достаточно быструю гибель образовавшихся макрорадикалов, в поверхностном слое полимера происходит их накопление. Это связано с отводом свободных радикалов из поверхностных слоев, испытывающих воздействие активных частиц плазмы, в более глубокие слои за счет миграции свободной валентности в глубь полимера.

В работах Вакиды Т. [38,39], изучающего процессы плазменной обработки волокнистых материалов, отмечено, что количество свободных радикалов уменьшается в ряду: хлопок – шерсть – шелк – нейлон – ПЭТФ – лен – полинозное волокно – вискозное волокно. Возможно не только химическая природа, но и физическая структура полимерного материала оказывает влияние на образование свободных радикалов.

Диссоциация связей в макромолекулярной цепи с образованием свободных радикалов, их рекомбинация вызывают два одновременно происходящих процесса: разрыв цепей с укорочением макромолекул и их сшивку. В зависимости от конкретных условий плазменной обработки изменяется соотношение между процессами деструкции и сшивки, что влияет на характер изменения молекулярной массы полимера. Плазменное модифицирование полимеров различной природы, проведенное в работах [14,19,20,40], позволяет выявить общие закономерности процесса сшивания. При плазменной обработке, в отличие от радиационного облучения, сшивка полимерных цепей охватывает не весь образец, а лишь некоторый приповерхностный слой,

причем в начале обработки увеличение сшитого слоя пропорционально корню квадратному от времени воздействия плазмы, затем толщина сшитого слоя стабилизируется. В механизме, описывающем образование сшивок в полимере, важная роль принадлежит УФ-излучению плазмы, хотя нельзя исключить и действие кислорода, поскольку у сшитых полимеров в ИК-спектрах отмечается возрастание интенсивности полос кислородных мостиков [41].

По данным, приведенным в работах Оулетта Р., Барбье М. [20], увеличение относительной молекулярной массы полимера отмечается при обработке в плазме инертных газов, азота и водорода вследствие образования поперечных сшивок, в то время как в кислородсодержащей плазме наблюдается ее снижение.

Взаимодействие полимера с активными частицами плазмы приводит к изменению состава газовой среды за счет газообразных веществ, выделяемых при деструкции полимера [14,21,26,37,42]. Основными продуктами деструкции карбоцепных полимеров являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ , в очень небольших количествах выделяется  $\text{CH}_4$ , для галогенсодержащих полимеров отмечено выделение НГ (где, Г – тип галогена).

При обработке целлюлозных волокон в масс-спектрах отмечается увеличение интенсивности пиков, соответствующих  $\text{H}_2\text{O}$ , по сравнению с синтетическими, что показывает на повышенное содержание адсорбированной влаги [42]. В целом состав летучих компонентов мало зависит от типа газа, а скорость их накопления определяется мощностью разряда [37, 43].

Совокупность процессов, происходящих в полимерном материале, подвергнутом обработке в плазме, вызывает изменения химического состава и структуры его приповерхностного слоя. Воздействие кислородсодержащей плазмы вызывает увеличение концентрации кислородсодержащих групп (гидроксильных, карбонильных, альдегидных, карбоксильных) или повышение степени их окисления [41,37,40]. Так, при обработке целлюлозы наблюдается окисление гидроксильных групп до альдегидных [44], для полиэтилентерефталата отмечается рост концентрации карбоксильных групп [26]. Однако образование новых кислородсодержащих групп в полимере возможно и в плазме инертных газов, в которых присутствует кислород в качестве примесей [13], а также за счет выделения кислорода в газовую фазу при травлении полимеров с кислородом в качестве гетероатома или примеси [37].

Обработка полимеров в атмосфере азота или воздуха может вызывать включение азота в поверхностный слой полимера, что для шерсти проявляется в изменении аминокислотного состава [45, 46].

Воздействие плазмы на молекулу, находящуюся в приповерхностном слое полимера, может изменить ее конформационную структуру. В работах Митченко Ю.И. [37] отмечается возрастание гош-конформеров за счет транс-конформеров аморфной фазы полимера, приводящих к свертыванию макромолекул. Эти данные хорошо согласуются с данными работы [47], в которой отмечается уменьшение полос регулярности ИК-спектров, что свидетельствует об увеличении межмолекулярных расстояний в поверхностном слое полимера.

Обработка полимера в воздушной плазме при мягких условиях, сопровождаемая травлением его поверхности, способствует увеличению доли аморфной фазы [48], в то время как ужесточение условий обработки (повышение давления и длительности) может сопровождаться ростом степени кристалличности [49].

Во многих работах отмечено изменение морфологии (топографии) поверхности [36,47,50]. Разнообразные по размеру и расположению морфологические структуры (поры, пузырьки, сколы, кратеры) образуются в зависимости от типа полимера, его структуры (пленка, волокно) и рода плазмообразующего газа. Однако, с другой стороны, в работе [51] не было замечено никаких морфологических изменений.

### **2.3. Воздействие тлеющего разряда на волокнистые материалы**

Модификации поверхностного слоя волокнистых материалов тлеющим разрядом посвящены работы как Российских, так и зарубежных ученых. В них рассматривается влияние низкотемпературной плазмы на полимерные, синтетические, природные волокна. Как показано в главе 2.2, взаимодействие плазмы неполимеризующих газов с полимерными материалами представляет собой процесс травления. В основе процессов травления тлеющим разрядом лежат гетерогенные химические реакции, происходящие на границе двух фаз: твердой и газообразной [52].

Многообразие действующих агентов плазмы и сложность происходящих в ней процессов позволили при рассмотрении плаз-

менного травления сопоставлять ее с фотолизом, радиолизом, термической деструкцией полимеров в зависимости от того, действие какого из компонентов плазмы в данных условиях является преобладающим [53].

Плазмохимическое травление является многостадийным процессом, детальное изучение которого, проведенное Киреевым В.Ю. [54], 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 процесса травления представлен в работах Данилина В.С., Киреева В.Ю. [52-54], Полака Л.С. [19,55].

Данные по плазмохимической деструкции волокнистых материалов в литературе малочисленны. Имеются отдельные сведения о гравиметрических исследованиях процесса травления лавсановых, хлопчатобумажных и шерстяных волокон [26]. Вместе с тем, можно предположить, что кинетика процесса травления волокнистых материалов может существенно отличаться от травления пленок аналогичной химической природы. На наш взгляд, 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.

Одним их важных аспектов травления является структурное изменение поверхностного слоя полимерных волокон. Большинство авторов, рассматривающих данный вопрос, отмечают изменение рельефа поверхности полимеров [47,49,56,57]. 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.

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

Предполагается, что только электрон, как обладающая наибольшей энергией частица, способен модифицировать волокнистый материал [53,54]. Однако, в связи с малой массой электрона, возмож-

но глубокое его проникновение в глубь волокон [53], что должно привести к ухудшению их физико-механических свойств. Так как этого не происходит, более вероятной является модификация волокон, происходящая вследствие действия ионов, возбужденных молекул и атомов [54], ультрафиолетового излучения [53] или всех частиц одновременно.

Активация полимерных волокон может быть обусловлена окислением их поверхности, образованием свободных радикалов под действием активных частиц тлеющего разряда [58]. Часть исследователей считает, что в процессе модификации на поверхности волокон происходит образование ионных состояний, наведенных диполей и пр. [53,54].

На изменение свойств волокнистых материалов и их сохранение оказывает влияние и различие в параметрах обработки низкотемпературными разрядами: природа плазмообразующего газа, время и интенсивность обработки [54,58,59].

### **3. ЭФФЕКТЫ ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ТЕКСТИЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ**

Физико-химические процессы, происходящие при плазменной обработке полимерного материала и вызывающие изменения в химическом составе и структуре поверхностного слоя, оказывают влияние на определенные свойства полимерного материала, зависящие от состояния его поверхности.

Основной задачей плазменной модификации пленочных материалов является улучшение адгезионных характеристик, для тек-



стильных же материалов спектр решаемых проблем существенно расширен. В литературе имеется достаточное число публикаций, на основании анализа которых можно определить круг общих и частных закономерностей изменения свойств текстильных материалов под влиянием плазменной обработки.

### **3.1. Изменение гидрофильных свойств**

Гидрофильность является одной из наиболее общих и хорошо изученных характеристик полимерного материала, приобретаемых им в результате воздействия газового разряда, которая для тканей выражается в увеличении капиллярности, скорости смачивания и водопоглощения. Практически во всех работах [26, 14, 44, 45, 60] отмечается улучшение этих показателей, при этом было замечено, что эффективность обработки в существенной степени зависит от параметров процесса: гидрофильность вначале растет с увеличением плотности тока разряда (до 1,0 – 1,6 мА/см<sup>3</sup>) и времени обработки, затем значения ее стабилизируются.

Одни исследователи считали, что улучшение гидрофильности вызвано образованием гидрофильных кислородсодержащих групп [20], другие, полностью не отрицая роли химической модификации, полагали, что решающим фактором улучшения смачиваемости является физическая модификация, приводящая к изменению микрорельефа поверхности [36] и вызывающая конформационные трансформации макромолекул в поверхностном слое [47].

Однако, на наш взгляд, противопоставление химической и физической модификаций поверхности полимера неправомерно, по-

сколькx эти процессы взаимосвязаны, и не отдельные факторы, а совокупность всех физико-химических изменений вызывает модификацию свойств полимерного материала.

Важность именно гидрофильных свойств для текстильных материалов обусловлена следующими обстоятельствами. Химическое текстильное производство, как известно, характеризуется большим разнообразием технологических процессов, которые могут быть организованы по периодической или непрерывной схеме. Однако независимо от вида текстильного материала, характера организации технологии первой стадией всех жидкостных процессов является смачивание. Равномерность и быстрота смачивания определяет эффективность пропитки материала рабочими составами. Наибольшее значение пропитка имеет в непрерывных технологиях, когда время контакта материала с рабочим раствором ограничено. Качественная пропитка влияет на массоперенос (диффузия, сорбция, десорбция) отделочных препаратов и красителей и определяет технические результаты отделки. Поэтому большинство технологических процессов требуют высокого уровня гидрофильных свойств материалов, чтобы обеспечить высокую сорбцию водных растворов за короткое время контакта их с текстильным материалом.

Для улучшения пропитки прибегают к различным методам активирования текстильного материала: его подвергают прогреву, предварительному пропариванию, вакуумированию или вводят в пропиточную ванну специально подобранные смачиватели. Однако наиболее эффективным методом интенсификации пропитки является плазменная обработка, поскольку она позволяет повысить гидро-

фильность с одновременным улучшением других характеристик текстильного материала.

Вместе с тем, имеющиеся в литературе сведения об уровне модификации гидрофильных свойств довольно разноречивы. Это, как уже упоминалось, может быть вызвано различиями в условиях обработки: тип разряда, природа плазмообразующего газа, давление, ток разряда, время воздействия.

Исследования капиллярности тканей, активированных различными типами разрядов (см. табл. 3.1), не позволяют однозначно судить о характере их влияния, поскольку наблюдаемые увеличения уровня гидрофильности лежат в пределах 1,01- 4,5 раз. Несмотря на то, что меньшая эффективность гидрофилизации отмечена для барьерного разряда, тем не менее, даже для него этот показатель колеблется от 1,01 до 1,6 [61]. При этом можно отметить, что наибольшее увеличение капиллярности наблюдается при обработке гидрофобных полиэфирных тканей.

Таблица 3.1

Капиллярность тканей (мм/ч), обработанных различными типами газового разряда

| Ткань                  | Исходный образец | Тлеющий разряд   |                         |     | Барьерный разряд |
|------------------------|------------------|------------------|-------------------------|-----|------------------|
|                        |                  | постоянного тока | переменного тока, 50 Гц | ВЧ  |                  |
| Полиэфирная, арт. 5016 | 40               | 103              | 130                     | 90  | 72               |
| Полиэфирная, арт. 5069 | 52               | 81               | 70                      | 80  | 84               |
| Хлопок /лавсан         | 91               | 162              | 150                     | 150 | 100              |
| Лен/лавсан             | 25               | 95               | 78                      | 84  | 40               |
| Вискоза /лавсан        | 221              | 300              | 250                     | 240 | 225              |
| Шерсть /лавсан         | 143              | 210              | 225                     | 180 | 160              |

Поэтому очевидно, что не только условия плазменного воздействия, но и текстильный материал, как объект этого воздействия, определяют эффективность действия плазмы. Обобщенная оценка изменений гидрофильных свойств текстильных материалов, вызванных их обработкой в низкотемпературной плазме, во взаимосвязи с химической природой волокнистого материала, структурными характеристиками тканей и степенью их подготовки проведена в работе [62]. При этом впервые предпринята попытка установления взаимосвязи между гидрофилизацией поверхности полимерного материала и изменением целого комплекса потребительских и технологических свойств тканей.

Гидрофильность характеризуется такими показателями, как капиллярность, водопоглощение, смачиваемость и краевой угол смачивания  $\theta$  или его косинус -  $\text{Cos } \theta$ . Если определение первых двух показателей гидрофильности для тканей не представляет труда, то оценка смачиваемости и  $\text{Cos } \theta$  вызывает определенные проблемы. Определение смачиваемости иммерсионным методом, т.е. при полном погружении образца в воду, существенно искажает результаты, поскольку после плазмы смачиваемость становится практически мгновенной. Поэтому оценку этого показателя проводили контактным способом по времени растекания капли воды. Для этого на ткань, расположенную таким образом, чтобы не было контакта с другой поверхностью, наносили из пипетки каплю дистиллированной воды и засекали время, за которое капля теряла свою отражательную способность [63].

Определение  $\text{Cos } \theta$  для текстильных материалов связано с еще большими трудностями, обусловленными пористой структурой ткани, впитывающей жидкость и вызывающей искажение размерных характеристик капли. Поэтому для этих целей был применен косвенный метод оценки, основанный на использовании уравнения Волковой-Госкинса-Уошбурна [64]:

$$\frac{h^2}{\tau} = \frac{\sigma \cdot \text{Cos } \theta}{2\eta} \cdot R \quad (3.1)$$

где  $h$  – высота подъема жидкости по капиллярам ткани;  $\tau$  - продолжительность подъема жидкости;  $\sigma$ - поверхностное натяжение;  $\eta$ - вязкость жидкости;  $R$  - радиус капилляров текстильного материала.

Видоизменив уравнение, и используя в качестве пропитывающей жидкости этиловый спирт ( $\text{Cos } \theta = 1$ ), можно определить средний радиус капилляров ткани:  $R = \frac{2\eta h^2}{\sigma \tau}$  (3.2)

который также меняется в результате плазменного воздействия.

А при одинаковом времени проведения эксперимента и определении высоты капиллярного подъема для воды и спирта, получаем формулу для вычисления косинуса краевого угла смачивания

$$\text{водой: } \text{Cos } \theta = K \cdot \frac{h_s^2}{h_c^2}, \quad (3.3)$$

где  $K = \frac{\sigma_c \cdot \eta_s}{\sigma_s \cdot \eta_c}$  - постоянная для данной температуры величина. Индексами  $c$  и  $s$  помечены показатели для спирта и воды соответственно. Поэтому, определив капиллярный подъем воды и этилового спирта за 300 с, можно рассчитать  $\text{Cos } \theta$  и эффективный радиус капилляров ткани.

Для того чтобы исследовать характер влияния плазменной обработки на изменение комплекса гидрофильных свойств (капиллярности, смачиваемости, водопоглощения,  $\cos \theta$ ) текстильных материалов и выявить роль самого текстильного полотна, необходимо соблюдать строго одинаковые условия плазменного воздействия.

Обработку тканей проводили в воздушной плазме тлеющего разряда переменного тока промышленной частоты на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 3.1, имеющей электродную систему, аналогичную промышленным установкам. Параметры обработки соответствовали оптимальным условиям и практически совпадали с условиями обработки текстильных материалов на промышленном оборудовании: давление воздуха 130-150 Па, плотность тока разряда 1,5 -1,6 мА/см<sup>2</sup>, время обработки 40 – 60 с.

В табл. 3.2 выборочно представлены некоторые обобщенные данные исследований, отражающие наиболее характерные тенденции изменения этих свойств для тканей различного ассортимента [62]. В табл. 3.3 сведены результаты плазменной гидрофилизации суровых льносодержащих материалов [65].

Полученные результаты наглядно свидетельствуют о положительном влиянии плазмы практически на все гидрофильные свойства текстильных полотен. Однако нельзя не заметить, что уровень изменения гидрофильности, оцениваемой различными показателями, неодинаков. Обобщение экспериментальных данных показало, что в результате плазменной обработки для тканей всегда отмечается увеличение капиллярности (в 1,3 - 5 раз).

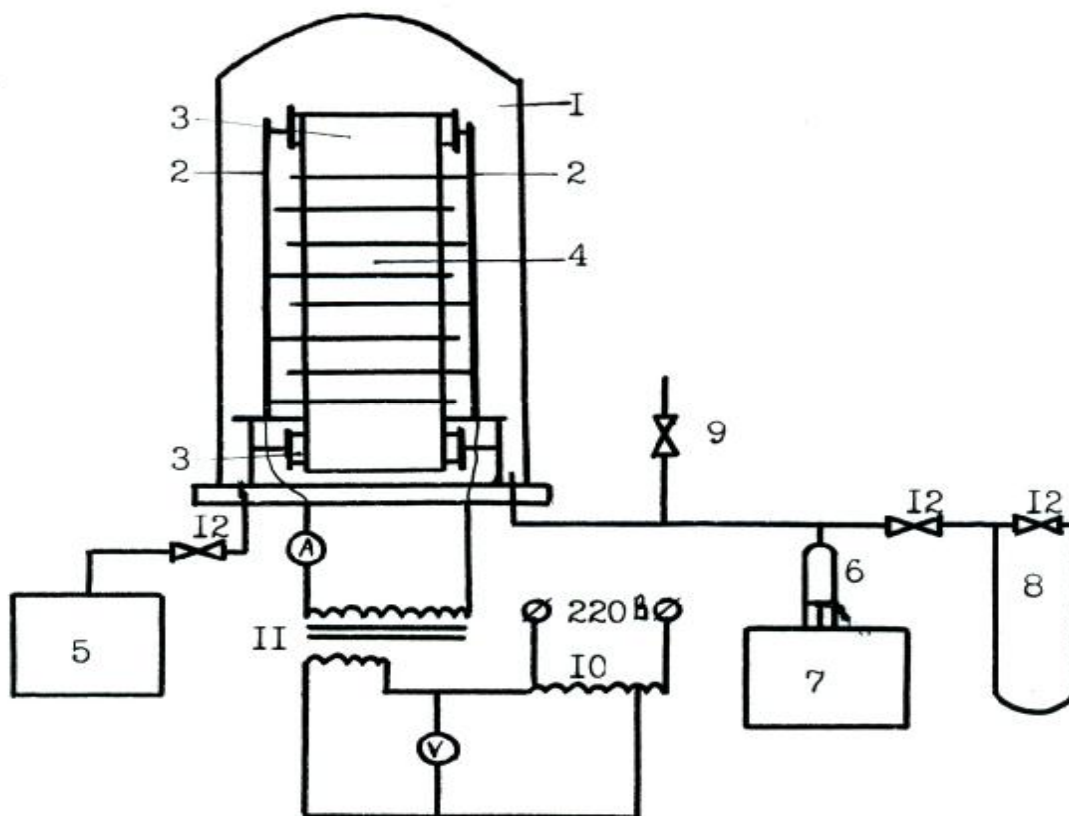


Рис. 3.1. Принципиальная схема лабораторной плазменной установки:

- 1 – вакуумная камера; 2 – токоведущие стойки с электродами;
- 3 – катушки перемоточного устройства; 4 – обрабатываемый материал;
- 5 – насос; 6 – датчик вакуумметра; 7 – вакуумметр ВИТ-2;
- 8 – U –образный масляный манометр; 9 – газовый натекатель;
- 10 – лабораторный автотрансформатор;
- 11 – повышающий трансформатор; 12 – вакуумные краны

При этом смачиваемость тканей может либо практически оставаться на том же уровне (для хорошо подготовленных материалов), либо резко увеличиваться. Примерно такие же тенденции наблюдаются и в изменении косинуса краевого угла смачивания. В меньшей степени плазма влияет на влагопоглощение текстильных материалов. При этом необходимо отметить, что максимальное комплексное влияние плазмы проявляется в большей степени для суровых и плохо подготовленных материалов.

Таблица 3.2

**Влияние плазменной обработки на гидрофильные свойства текстильных материалов**

| Ткань       | Состав         | Капиллярность, мм/ч |      | Смачиваемость, с |      | $\cos \theta$ |      |
|-------------|----------------|---------------------|------|------------------|------|---------------|------|
|             |                | исх.                | обр. | исх.             | обр. | исх.          | обр. |
| Миткаль     | Хлопок         | 132                 | 230  | 2                | 1    | 0,34          | 0,49 |
| Миткаль*    | Хлопок         | 0                   | 118  | >600             | 1-2  | 0             | 0,39 |
| Сорочечная  | Хлопок + ПЭТФ  | 137                 | 211  | 7                | 1    | 0,29          | 0,47 |
| Сорочечная* | Хлопок. + ПЭТФ | 0                   | 138  | >600             | 1-2  | 0             | 0,30 |
| Полиэфирная | ПЭТФ           | 50                  | 105  | 400              | 3-4  | 0,16          | 0,87 |
| Надежда     | ПЭТФ           | 154                 | 250  | 4                | 1    | 0,25          | 0,91 |
| Домино      | ТАЦ            | 75                  | 105  | 150              | 4-5  | 0,21          | 0,93 |
| Капрон      | ПА             | 30                  | 50   | 600              | 1-2  | 0,18          | 0,92 |
| Скайдре     | ТАЦ+ПЭТФ       | 64                  | 148  | 155              | 1-2  | 0,17          | 0,94 |
| Бенефис     | ПА+ПЭТФ        | 40                  | 108  | 340              | 1-2  | 0,16          | 0,91 |
| Арт.810803  | ПА+ПЭТФ        | 40                  | 194  | >600             | 1-2  | 0,20          | 0,96 |

\*- суровые ткани.

Таблица 3.3

**Влияние плазмы на гидрофильные свойства суровых льносодержащих тканей**

| Ткань, состав по основе (О) и утку (У)    | Капиллярность, мм/ч |              | Смачиваемость, с |              | Водопоглощение, % |              |
|---|---------------------|--------------|------------------|--------------|-------------------|--------------|
|   | суровой             | обработанной | суровой          | обработанной | суровой           | обработанной |
| Арт.052240<br>О – хлопок<br>У – ПЭТФ:джут | 0<br>40             | 102<br>120   | 500              | 1-2          | 45                | 88           |
| Арт.07102<br>О – лен<br>У - лен           | 34<br>36            | 66<br>81     | >600             | 2-3          | 42                | 44           |
| Арт.407<br>О – лен<br>У – лен             | 30<br>30            | 100<br>105   | 330              | < 1          | 106               | 106          |
| Арт.10252<br>О – лен<br>У – лен: ПА       | 0<br>0              | 38<br>36     | >600             | 1-2          | 53                | 66           |



Критический подход к анализу гидрофильности, характеризующейся столь различными показателями, позволяет сделать определенные заключения: капиллярность и влагопоглощение являются теми характеристиками, которые во многом определяются капиллярно-пористой структурой ткани, а смачиваемость и  $\text{Cos } \theta$  - зависят, в основном, от состояния поверхности, так как оценивают не иммерсионное, а контактное смачивание.

Поскольку воздействие плазмы носит поверхностный характер, то изменение характеристик, определяемых свойствами поверхности, вполне ожидаемо. Однако наблюдаемые улучшения капиллярности и влагопоглощения, отмечаемые во многих исследованиях, объяснять только изменением поверхности полимерного материала, образованием на ней новых гидрофильных групп и т.п. не вполне корректно.

Проведенные нами определения эффективного радиуса капилляров по методике, описанной в работе [64], показали, что в результате плазменного воздействия происходит увеличение радиуса капилляров в 1,4 – 2 раза. Полученные данные вначале казались неожиданными, поскольку очевидно, что плазма не может изменить объемной структуры ткани, определяемой линейной плотностью нитей и ткацкой структурой текстильного материала. Однако с учетом того, что обработка проводится при вакуумировании, предполагающем обезгаживание не только межволоконного пространства, но и самого волокна, неизбежно происходит разрыхление макроструктуры ткани. Об этом свидетельствует незначительное повышение толщины обработанных в плазме материалов. Даже только одно вакуумирование

позволяет несколько повысить впитываемость влаги за счет удаления воздуха из капилляров ткани и создания условий для капиллярного проникновения жидкости в структуру полотна. Именно этот факт положен в основу интенсификации пропитки тканей при их вакуумировании [66].

Кроме того, как показано в исследовании, проведенном Абуталиповой Л.Н. [67], горение разряда происходит не только в объеме реактора над поверхностью текстильного полотна, но и в капиллярах и порах волокнистого материала, что позволяет модифицировать ткань по объему.

Таким образом, вакуумирование, химическое воздействие и травление поверхности элементарных волокон, имеющие место при плазменной обработке, и являются теми факторами, которые вызывают улучшение всех гидрофильных характеристик. В результате развития капиллярно-пористой структуры текстильного полотна, уменьшения краевого угла смачивания и происходит рост капиллярности и влагопоглощения. Эти рассуждения не противоречат уравнению Волковой – Госкинса – Уошбурна (выведенному из известного закона вязкости Пуазейля):

$$\frac{h^2}{t} = \frac{\sigma \cos \theta}{2\eta} R. \quad (3.4)$$

Согласно этому уравнению  $h$ , в нашем случае капиллярность, за ограниченный промежуток времени напрямую зависит от капиллярного радиуса и краевого угла смачивания и растет вместе с их увеличением, что и наблюдается на практике.

С этих позиций можно объяснить меньшую эффективность воздействия плазмы барьерного разряда. Во многих исследованиях при

оценке результатов плазменной гидрофилизации текстильных материалов различными газовыми разрядами отмечается меньший уровень капиллярности, полученной при обработке тканей в барьерном разряде, который возбуждается при атмосферном давлении и не предусматривает вакуумирования. Поэтому разрыхление объемной структуры ткани, как один из факторов модификации, отсутствует при этом виде обработки. Изменение размеров капилляров, если и имеет место, то в значительно меньшей степени, и, по-видимому, связано с горением частичных искровых разрядов в капиллярах межволоконного пространства.

Наблюдаемые же изменения поверхностных гидрофильных характеристик (смачиваемости и краевого угла смачивания) вызваны, на наш взгляд, совокупным действием различных факторов (возрастанием числа кислородсодержащих групп, полярности и поверхностной энергии полимера, развитием микрорельефа, образованием микропор и нарушением сплошности поверхности), причем каждый из этих факторов в конкретном случае может оказывать доминирующее воздействие. Так, в случае ПЭТФ большее влияние оказывает возрастание полярности субстрата и в меньшей мере эффект травления, в то время как для суровых материалов нарушение сплошности за счет стравливания шлихтующих препаратов будет иметь большее влияние, хотя, конечно же, невозможно разграничить действие отдельных факторов, поскольку они тесно взаимосвязаны.

При сравнении смачиваемости и  $\cos \theta$  активированных образцов обращает на себя внимание небольшой разброс в значениях этих показателей. Так, смачиваемость практически всех обработанных в

плазме тканей лежит в пределах 1-4 с, а величина  $\text{Cos } \theta$  определяется волокнистым составом тканей и для химических волокон находится на уровне 0,8-0,9, для хлопкосодержащих - 0,3-0,5. Эта же тенденция характерна и для исходных необработанных материалов: 0 – для суровых, 0,3 -подготовленных хлопкосодержащих и на уровне 0,2 – для химических волокон. Такая зависимость смачиваемости и  $\text{Cos } \theta$  может свидетельствовать о том, что изменение этих показателей под действием обработки в плазме определяется, в основном, химической природой волокнообразующего полимера.

В то же время капиллярность текстильных материалов как исходных, так и обработанных в плазме, изменяется в довольно широких пределах, и этот факт трудно объяснить с позиций только химической природы волокна, поскольку даже в одной группе тканей изменение капиллярных свойств неодинаково. Так, например, плазменная обработка триацетатных материалов увеличивает их капиллярность в 1,4-2,1 раза и достигает значений 105 -300 мм/ч, полиамидных – в 1,7-1,9 раз, полиэфирных – в 1,6-2,6 раза. Анализ результатов плазменной гидрофилизации позволяет предположить, что характер влияния плазмы определяется не только химической природой обрабатываемого полимера. Немаловажную роль играет и структура текстильного полотна.

Таким образом, оценивая результаты с позиций факторного влияния ткани, можно сказать, что такой показатель, как краевой угол смачивания (или его  $\text{Cos } \theta$ ), определяется в большей степени волокнистым составом, в то время как изменения капиллярности, даже в группе тканей одной химической природы, колеблются в довольно

широких пределах, что позволяет выделить влияния таких характеристик, как структура и уровень отделки тканей.

Наглядно иллюстрируют этот факт результаты гравиметрических исследований процесса плазменного травления пленочных и текстильных материалов, описанные в работах [68,69].

Представленные в виде табличных данных (табл. 3.4) и гравиметрических кривых (рис. 3.2, 3.3) они позволяют заключить, что скорость деструкции пленок постоянна и определяется только химической природой полимера; переход от пленочных к волокнистым материалам сопровождается повышением скоростей травления на 1-2 порядка и зависит от характеристик ткани; при этом кинетические кривые имеют экстремальный характер, который с ростом поверхностной плотности становится более выраженным; и независимо от волокнистого состава максимальную скорость деструкции имеют суровые ткани, далее в порядке убывания стоят расшлихтованные, отваренные и отбеленные.

На основании результатов гравиметрических исследований становится очевидно, что исходные характеристики текстильного полотна наряду с параметрами плазменной обработки влияют на конечный результат плазменного воздействия, т.е. определяют эффективность гидрофилизации обрабатываемых материалов. Как уже отмечалось, гидрофильность можно оценивать по нескольким показателям – капиллярности, водопоглощению, времени смачивания и косинусу краевого угла смачивания, которые используются в исследованиях.

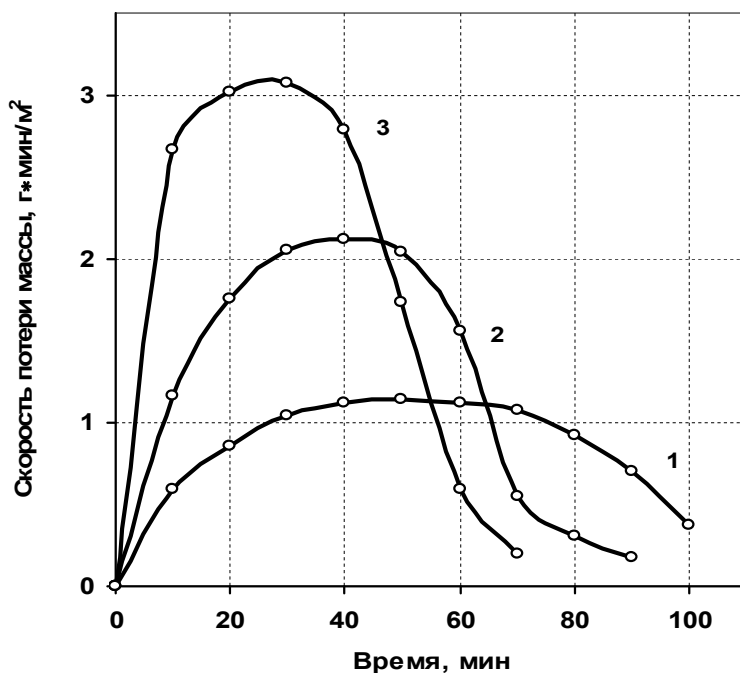


Рис.3.2. Влияние поверхностной плотности триацетатных тканей на изменение скорости травления в воздушной плазме тлеющего разряда:  
 1 – 142; 2 0115; 3 – 90 г/м<sup>2</sup>

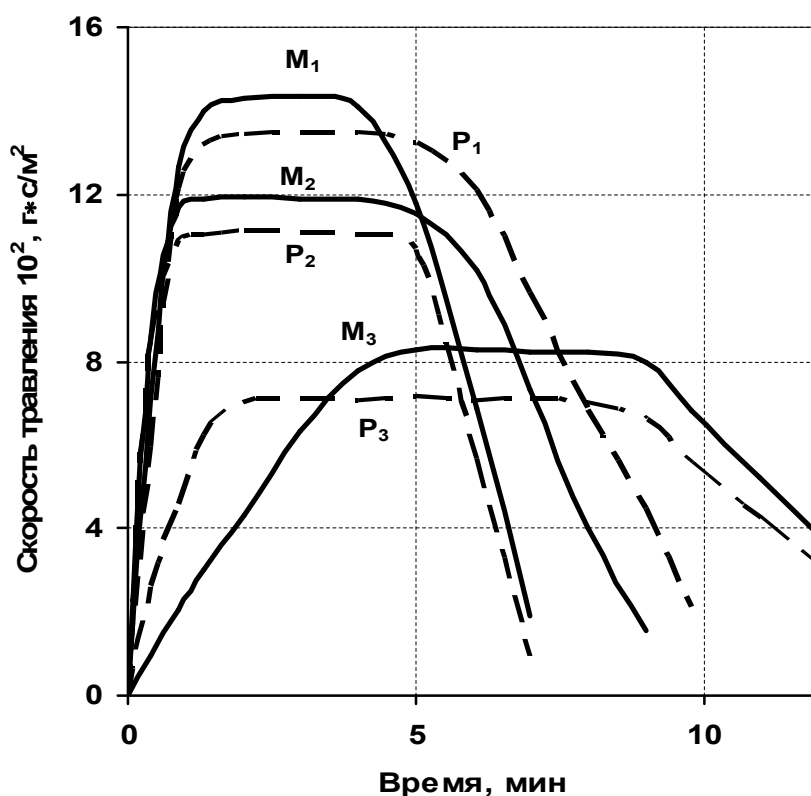


Рис. 3. 3. Влияние степени подготовки хлопкосодержащих тканей на скорость их плазменной деструкции: М – хлопчатобумажная «Миткаль»;  
 Р – хлопкополиэфирная «Рубин»;  
 1 – суровая; 2 – расшлихтованная, 3 – отваренная

Таблица 3.4

Скорость деструкции полимерных материалов в воздушной плазме  
тлеющего разряда

| Полимер                 | Структура   | Толщина,<br>мкм | По-<br>верхно-<br>стная.<br>плот-<br>ность,<br>г/м <sup>2</sup> | Начальная ско-<br>рость деструкции,<br>г/м <sup>2</sup> ·мин |
|-------------------------|-------------|-----------------|---|--|
| ПЭТФ                    | Пленка      | 20              |   | 0,05   |
|                         | Ткани:      |                 |   |  |
|                         | Надежда     | 280             | 150   | 0,59   |
|                         | Полиэфирная | 154             | 100   | 0,40   |
| Триацетил–<br>целлюлоза | Пленка      | 50              |   | 0,09   |
|                         | Ткани:      |                 |   |  |
|                         | Домино      | 150             | 90  | 0,63   |
|                         | Нашлайте    | 144             | 90  | 0,85   |
|                         | Каунете     | 257             | 115   | 1,14   |
|                         | Шална       | 280             | 142   | 2,67   |
|                         | Дангуоле    | 420             | 165   | 2,57   |
| Полиамид                | Пленка      | 50              |   | 0,16   |
|                         | Ткани:      |                 |   |  |
|                         | капрон      | 120             | 80  | 1,10   |
|                         | капрон      | 117             | 35  | 0,45   |
| Целлюлоза               | Пленка      | 50              |   | 0,25   |
| Крахмал                 | Пленка      | 60              |   | 0,52   |

Например, при оценке гидрофильности пленочных материалов, в основном, оперируют значениями  $\cos \theta$ , а для тканей – можно применять все вышеперечисленные характеристики. Однако единственным ГОСТИруемым показателем гидрофильности, принятом в текстильном производстве, является капиллярность, и поэтому целесообразно принять ее за ту величину, относительно которой и будет определяться эффективность плазменной обработки. Другим необходимым условием является выбор критерия эффективности. Это может быть максимальная достигнутая в процессе обработки капиллярность –  $K$ , уровень возрастания этого показателя по отношению к исходной

–  $K_{\text{обр}}/K_{\text{исх}}$  или изменение (прирост) капиллярности  $\Delta K$ . В работе [62] проведено исследование процесса плазменной гидрофилизации тканей различной химической природы и ткацкой структуры. Оно выполнено на широком ассортименте тканей различного состава (хлопок, лен, вискоза, полиэфир, полиамид, шерсть и их смеси) и структуры с определением и расчетом всех перечисленных выше показателей эффективности. Приведенные в табл. 3.5 лишь некоторые данные исследований для узкой группы, а именно для хлопчатобумажных тканей, дают возможность судить о характере влияния структурных параметров и степени подготовки материалов на характер изменения этих показателей.

Так очевидно, что обработка как «редких» и тонких, так и очень плотных и толстых тканей неэффективна. Примером тому могут служить результаты плазменной обработки для, казалось бы, гидрофильной Марли и гидрофобного Авизента, для которых капиллярность возрастает незначительно.

Детальный анализ полученных данных в совокупности с результатами гравиметрических исследований позволяют выделить основные параметры текстильного материала, определяющие эффективность плазменного воздействия. Сведенные в табл. 3.6 они отнесены к капиллярности обработанных тканей и уровню ее возрастания.

Авторами предпринята попытка математического обобщения экспериментальных данных с использованием регрессионного анализа [70].



Таблица 3. 5

Влияние поверхностной и объемной плотности ( $d$ ,  $\rho$ ), толщины ( $h$ ), типа переплетения и степени подготовки хлопчатобумажных тканей на изменение капиллярных свойств в результате плазменного воздействия

| Ткань, артикул | $d$<br>г/м <sup>2</sup> | $h$<br>мкм | $\rho$<br>г/см <sup>3</sup> | Пе-<br>реп-<br>ле-<br>те-<br>ние | Под-<br>го-<br>товка | $K_{исх}$ | $K_{обр}$  | $\frac{K_{обр}}{K_{исх}}$ | $\Delta K$ |
|----------------|-------------------------|------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------|-----------|------------|---------------------------|------------|
| Миткаль,20     | 98                      | 250        | 0,39                        | П                                | С<br>О               | 0<br>120  | 118<br>220 | 1,83                      | 118<br>100 |
| Надежда,1511   | 71                      | 190        | 0,37                        | П                                | С<br>О               | 0<br>76   | 79<br>115  | 2,04                      | 79<br>29   |
| Марля, 6436    | 38                      | 165        | 0,23                        | П                                | О                    | 88        | 115        | 1,3                       | 27         |
| Бязь, 276      | 134                     | 305        | 0,44                        | П                                | О                    | 116       | 218        | 1,88                      | 102        |
| Бязь, 266      | 146                     | 300        | 0,48                        | П                                | О                    | 146       | 222        | 1,52                      | 76         |
| Турист, 136    | 100                     | 250        | 0,40                        | П                                | О                    | 114       | 222        | 1,94                      | 108        |
| Тайга, 5219    | 187                     | 355        | 0,53                        | П                                | О                    | 154       | 229        | 1,42                      | 75         |
| Ритм, 1372     | 141                     | 330        | 0,43                        | К                                | О                    | 155       | 229        | 1,48                      | 74         |
| Орфей, 1562    | 97                      | 210        | 0,46                        | К                                | О                    | 110       | 182        | 1,65                      | 72         |
| Славянка       | 127                     | 290        | 0,44                        | М                                | О                    | 134       | 235        | 1,75                      | 101        |
| Сатин, 528     | 142                     | 340        | 0,42                        | С                                | О                    | 146       | 285        | 1,95                      | 139        |
| Саржа, 3217    | 269                     | 470        | 0,51                        | Ср                               | С                    | 0         | 206        |                           | 206        |
| Палатка, С-27  | 230                     | 450        | 0,51                        | П                                | С                    | 0         | 140        |                           | 140        |
| Палатка, С-19  | 275                     | 450        | 0,61                        | П                                | С                    | 0         | 115        |                           | 115        |
| Диагональ, С-1 | 200                     | 430        | 0,47                        | Ср                               | С                    | 0         | 145        |                           | 145        |
| Авизент, 6700  | 393                     | 770        | 0,51                        | П                                | С                    | 0         | 60         |                           | 60         |
| Молескин ,3277 | 325                     | 500        | 0,65                        | А                                | С                    | 0         | 160        |                           | 160        |
| Саржа, 3224    | 272                     | 500        | 0,54                        | Ср                               | С                    | 0         | 145        |                           | 145        |

Принятые обозначения:

для переплетений : А – атласное; К – комбинированное; М – мелкоузорчатое;

П - полотняное; С – сатиновое; Ср. – саржевое;

для подготовки ткани: С – суровая; О – отбеленная.

Таблица 3.6

Влияние характеристик текстильного материала на эффективность плазменной гидрофилизации тканей

| Фактор  | Капиллярность обработанных тканей<br>K, мм/ч   | Уровень возрастания капиллярности<br>$K_{обр}/K_{исх}$                        |
|---|--|---|
| Природа волокна                                     | Хлопчатобумажные (230) > хлопко-лавсановые (190) > смешанные химические (150) > полиэфирные (110) > полиамидные (50) | Максимальные изменения (2-5раз) – для тканей из смеси волокон                 |
| Структурные характеристики                          |  |   |
| Размерные:<br>d - объемная плотность,<br>h -толщина | С ростом объемной плотности 0,23-0,53 растет K (110-230), дальнейший рост плотности и толщины снижает K              | При высоких значениях d и h обработка неравномерная и эффективность снижается |
| Тип переплетения                                    | Сатиновое, атласное (280)> саржевое (210)> мелкозорчатое (200)> комбинированное (180)> полотняное (160)              | Определяется волокнистым составом и уровнем подготовки                        |
| Степень подготовки                                  | Максимальный уровень (до 200-300) – на подготовленных тканях   | Максимальные изменения – на суровых материалах                                |

Однако создание единой математической модели процесса плазменной гидрофилизации, учитывая столь многофакторное влияние природных и структурных характеристик тканей, не представляется возможным. Поэтому анализ проведен по отдельным группам текстильных материалов: хлопчатобумажные, хлопкополиэфирные, льняные с учетом уровня их подготовки (суровые и отбеленные). Полученные в результате кривые и регрессионные уравнения фактиче-

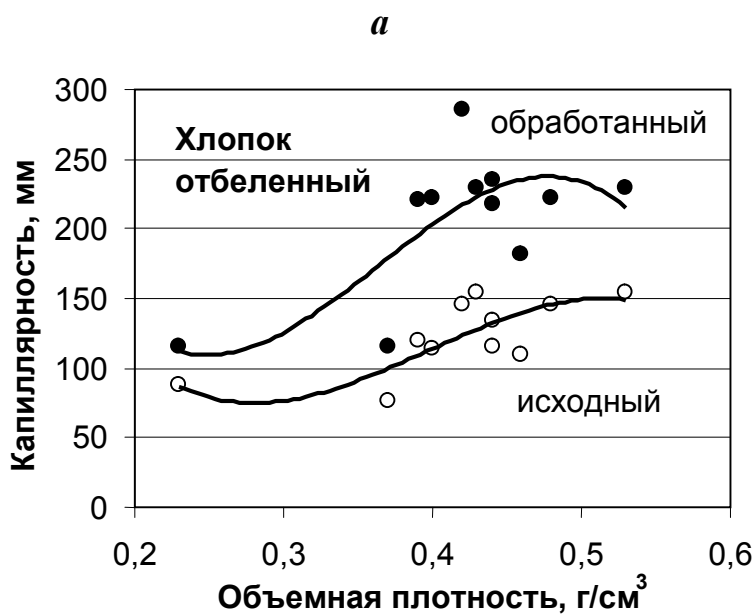
ски подтверждают выявленное влияние таких факторов, как природа волокна, уровень подготовки и структуры ткани.

Общим же показателем, входящим в уравнения, является объемная плотность текстильных материалов, определяющая в конечном итоге их пористость и капиллярный подъем. В качестве примера на рис. 3.4 представлены графики для тканей из хлопка и химических волокон.

Видно, что изменение капиллярности исходных и активированных образцов в зависимости от объемной плотности имеет аналогичный характер, т.е. «резерв» плазменной гидрофилизации уже заключен в самой структуре обрабатываемого материала.

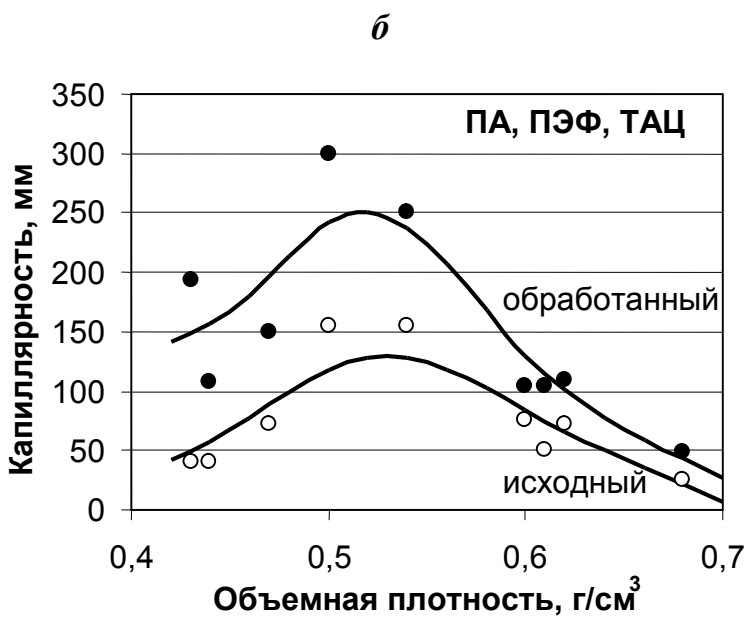
Подводя итог оценке влияния параметров текстильного материала на результаты плазменной гидрофилизации еще раз необходимо подчеркнуть, что текстильный материал является активным участником этого процесса и его состав и структура во многом определяют конечный результат. Поэтому, прогнозируя эффект плазменной обработки вместе с определением оптимальных параметров плазмы, необходимо принимать во внимание текстильный материал, как объект этого воздействия.

Необходимо сказать несколько слов о некоторых фактах «аномального» влияния плазмы на шерстяные материалы. Практически во всех работах отмечается повышение гидрофильности тканей, которую оценивают капиллярным подъемом жидкости. Но более детальные исследования, проводимые группой ученых во главе с проф. Садовой С.Ф., выявили незначительные снижения



$$K_{\text{исх}} = 405,83\rho^2 - 63,744\rho + 77,342$$

$$K_{\text{обр}} = -1414,9\rho^2 + 1486,5\rho - 159,94$$



$$K_{\text{исх}} = 47035\rho^3 - 84863\rho^2 + 50005\rho - 9530,4;$$

$$K_{\text{обр}} = 62544\rho^3 - 111605\rho^2 + 64757\rho - 12053$$

Рис. 3.4. Влияние объемной плотности текстильных материалов на эффективность плазменной гидрофилизации тканей из хлопка (а) и химических волокон (б)

гидрофильности шерстяного волокна, оцениваемой другими показателями [71], что связано с особенностями химического строения и физической структуры шерстяного волокна.

### **3.2. Изменение адгезионных свойств**

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.

Как отмечено выше, 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 пленочным материалам. Для этого можно использовать обработку не только тлеющим, но и барьерным (или как неверно иногда его называют) коронным разрядом [72,73], который возбуждается при атмосферном давлении.

Для текстильных материалов повышение адгезии имеет особо важное значение в процессах дублирования этих материалов, т.е. в швейной промышленности с целью повышения прочности клеевых соединений деталей одежды, таких как подборта, лацканы, воротнички, карманы и пр. Повышенная прочность склеивания сохраняет оп-

рятный внешний вид изделий и тем самым продлевает срок их службы. Важность этого вопроса вызвала проведение целого комплекса исследований [74-76], направленных на определение оптимальных условий обработки, обеспечивающих максимальный технологический эффект. При этом возможны различные варианты обработки: один или оба склеиваемые материалы, материал с нанесенной клеевой композицией и др. В работах показано, что в зависимости от условий и варианта обработки прочность соединения может быть повышена в 2-5 раз.

Увеличение адгезионной прочности модифицированных соединений связывают с ростом шероховатости и появлением на поверхности новых активных функциональных групп [20,72]. При этом связь между группами и адгезивом может носить как физический (адсорбционный), химический, так и механический характер.

Для инертных полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен, полиэтилентерефталат и т.п. образование реакционноспособных центров является единственной возможностью создания прочного сцепления [72]. Следует отметить, что достижение эффекта улучшенной адгезии возможно и при химическом травлении полимерной поверхности, однако этот способ весьма трудоемкий, требует применения агрессивных сред и расходов на очистку сточных вод. С этих позиций применение плазмохимических технологий весьма целесообразно, что уже нашло промышленное воплощение при изготовлении металлизированных пластмассовых изделий.

По мнению автора [77] работы, посвященной исследованию адгезионных свойств полипропиленовых волокон, в результате обра-

ботки в плазме наблюдается ослабление межмолекулярного взаимодействия и увеличение подвижности полимерных молекул при контакте и приложении давления, что и приводит к усилению аутогенного контакта в волокнистом материале.

Эффект увеличения адгезионной активности модифицированных плазмой материалов может быть востребован не только в текстильной и швейной промышленности, но и в производстве изделий, где технологический процесс предусматривает стадию дублирования, армирования или склеивания. Например, в производстве шинного корда, при выпуске напечатанных бумажных изделий, получении герметичных узлов в различных конструкциях, в изготовлении строительных материалов и др.

Более подробная информация о технологическом использовании плазмы в стройиндустрии с целью повышения адгезионной прочности представлена в разделе 5.

### **3.3. Противозагрязняемые свойства текстильных материалов**

Грязеотталкивающие свойства для текстильных материалов имеют не менее важное значение, чем гидрофильность, поскольку характеризуют одно из важнейших потребительских и эксплуатационных свойств текстильных изделий. Именно для текстильных материалов, обладающих сложной капиллярно-пористой структурой важен этот эффект плазменной обработки. К сожалению, в научно-технической литературе практически отсутствует системный подход к изучению этого вопроса. Имеются разрозненные данные по исследованию грязеотталкивающих свойств отдельных видов текстильных

материалов: полиэфирных [78], хлопколавсановых [30], при этом оценивались лишь некоторые из характеристик грязеотталкивающих свойств – вымываемость жиропотовых и масляных [26, 29], либо жировых и пигментных загрязнений [30]. Большинство же публикаций, направленных на решение вопроса придания грязеотталкиваемости текстильным изделиям, предлагают проводить прививку мономеров на основе акриловой кислоты или галогенсодержащих препаратов [26, 29, 79-61].

Нужно сказать, что практически все исследователи, отмечая факт улучшения грязеотталкиваемости и связывая его с окислением поверхности полимера, основное внимание уделяют оптимизации параметров плазменной обработки. К сожалению, нами не было обнаружено сведений о влиянии самого текстильного материала на уровень достижения противозагрязняемых свойств. А, как известно [82], не только вид отделки, но и волокнистый состав и структура самой ткани, являются теми важными факторами, которые влияют на эти характеристики.

Важность выявления характера влияния плазмы на противозагрязняемые свойства текстильных материалов обусловлена тем, что в текстильном отделочном производстве широко используют различные технологии придания этих свойств, которые требуют применения специальных отделочных препаратов. Поэтому нахождение оптимальных вариантов обработки, равно, как и определение ассортимента текстильных материалов, для которых будет получен максимальный эффект, является важной технологической и экономической задачей.



Оценку противозагрязняемых свойств текстильных материалов обычно проводят по отношению к пигментным и масляным загрязнениям, т.е. к тем видам загрязнений, которые имеют место в реальных условиях эксплуатации текстильных изделий и вызывают наибольшие трудности по их удалению. При этом определяют такие параметры, как способность загрязняться и отстирываться от загрязнений, причем для различных видов загрязнений методы оценки существенно отличаются.

а) Отстирываемость от масляных загрязнений. Метод основан на загрязнении текстильного материала отработанным моторным маслом (марка М-6<sub>з</sub>/10Г<sub>1</sub>) от автомобиля ВАЗ [26]. Каплю масла наносят на образец ткани размером 7х7 см, выдерживают на воздухе 30 мин, а затем стирают в 100 мл раствора СМС «Лотос» концентрацией 4 г/л при температуре 55-60 °С в течение 15 мин. Образцы промывают теплой и холодной водой, сушат при комнатной температуре на воздухе. Оценку отстирываемости проводят путем сравнения с загрязненным эталоном по 5-ти бальной шкале в зависимости от степени удаления пятна, где 1 – пятно не отстирывается, сохраняя при этом прежнюю интенсивность окраски и размеры; 2 – четко выраженное пятно, но меньшего размера или интенсивности; 3 – хорошо выраженное пятно меньшей интенсивности; 4 – бледно-желтое пятно небольших размеров; 5 – пятно полностью удалено или имеется едва заметный ореол.

Данный метод оценки не требует длительного времени, оборудования, достаточно прост и удобен. Недостатком метода явля-

ется субъективность оценки эксперимента.

б) Грязеотталкивающие свойства по отношению к сухим загрязнениям. Метод оценки сводится к нанесению на текстильный материал загрязняющей смеси, состоящей из сажи ДГ-100 и талька (взятых в соотношении 1:39 и растертых до однородной массы) и определению отстирываемости от нее [82]. Загрязнение текстильного материала производят на приборе типа лаудерометра. Два образца ткани размером 6x12 см помещают в полиэтиленовый сосуд емкостью 1 л вместе с 0,2 г загрязняющей смеси и 50 стальными шариками диаметром 3 мм. После встряхивания сосуда в течение 10 мин образцы вынимают, 3 раза встряхивают для удаления с них избыточной загрязняющей смеси. Стирку образцов проводят в стиральной машине в растворе моющего средства «Лотос» (2 г/л) при температуре 40-50 °С в течение 5 мин.

Оценку грязеотталкивающих свойств проводят оптическим методом, в основу которого положено свойство текстильного материала изменять величину поглощения и отражения света в зависимости от содержания на нем различных загрязнений. По отражательной способности ткани до ( $R_{исх}$ ), после загрязнения ( $R_3$ ), после стирки ( $R_{30}$ ) определяют степень ее загрязнения (СЗ) и степень отстирываемости (СО). Измерение коэффициентов отражения  $R$  проводят на спектрофотометре «Spesol-11» при длине волны 550 мкм. Степень загрязнения и степень отстирываемости рассчитывают по упрощенным формулам [82]:

$$СЗ = \frac{R_{исх} - R_3}{R_{исх}} ; \quad СО = \frac{R_{30} - R_3}{R_{исх} - R_3} . \quad (3.5)$$

Детальному исследованию противозагрязняемых свойств текстильных материалов посвящена работа [59]. Она выполнена на широком ассортименте тканей, включающих полотна различной природы, структуры, назначения и вида отделки. На основании результатов комплексной оценки изменений противозагрязняемых свойств текстильных материалов, происходящих под влиянием плазменной обработки, весь ассортимент текстильных материалов по отношению к сухим и масляным загрязнениям можно условно разбить на две большие группы. В табл. 3.7 представлены наиболее типичные результаты оценки противозагрязняемых свойств.

В первую группу входят целлюлозосодержащие ткани. Характерным для этой группы тканей является то, что обработка в плазме практически не сказывается на способности тканей загрязняться пигментной грязью: степень загрязнения остается на прежнем уровне. Причиной наблюдаемого эффекта, вернее его отсутствия, является строение элементарных целлюлозных (хлопковых и льняных) волокон и пряжи, вырабатываемой из них. Шероховатость поверхности, спиралеобразная форма пряжи способствуют загрязняемости тканей за счет закрепления частиц пигментной грязи преимущественно в углублениях, образованных в зонах перекрытия элементарных волокон в структуре пряжи и соответственно в ткацкой структуре текстильного полотна. Поскольку обработка в плазме не сопровождается сглаживанием поверхности текстильного материала, загрязняемость пигментами также не изменяется.

Следует отметить и тот факт, что при плазменной обработке суровых и аппретированных материалов проявляется тенденция к уве-

личению загрязняемости. Это связано с тем, что деструктирующее воздействие плазмы на аппрет, находящийся на поверхности волокна, приводит к увеличению эффективного объема пор для внедрения пигментных частиц.

Вместе с тем гидрофилизация поверхности, облегчая смачиваемость моющими растворами, способствует лучшему удалению грязи при промывке загрязненного материала. При практическом постоянстве степени загрязнения степень отстирываемости возрастает на 0,1 – 0,25 отн. ед. по сравнению с контрольными образцами.

Вторую группу текстильных материалов составляют ткани из химических волокон и их смесей. Гидрофобный характер химических волокон способствует легкой их загрязняемости и затрудняет отстирываемость. Плазменная гидрофилизация поверхности приводит к улучшению противозагрязняемых свойств: на 0,03-0,12 отн. ед. снижается степень загрязнения и на 0,1-0,5 отн. ед. возрастает степень отстирываемости этих тканей.

Оценивая действие плазмы на изменение противозагрязняемых свойств, нельзя не отметить и того факта, что на загрязняемость текстильного полотна сухой грязью существенное влияние оказывает и структура текстильного материала и вид отделки.

Как правило, ткани одинакового волокнистого состава и вида отделки, имеющие гладкую поверхность, загрязняются значительно меньше по сравнению с тканями рыхлой структуры. Так, для хлопкополиэфирных (Сорочечная – Карелия) и триацетатных (Шална и Дангуоле) тканей: у первых (Сорочечная и Шална) степень загрязнения

оказывается несколько меньше, так как их объемная структура плотнее (0,51 - 0,46, 0,5 - 0,2 соответственно).

Таблица 3.7

Изменение противозагрязняемых свойств текстильных материалов

| Ткань                                  | Состав   | СО масляных загрязнений, баллы |        | Пигментные загрязнения |        |        |        |
|--|----------|--------------------------------|--------|------------------------|--------|--------|--------|
|  |          |                                |        | СЗ                     |        | СО     |        |
|  |          | контр.                         | актив. | контр.                 | актив. | контр. | актив. |
| I группа (целлюлозосодержащие волокна) |          |                                |        |                        |        |        |        |
| Надежда                                | Хлопок   | 2-3                            | 3-4    | 0,68                   | 0,70   | 0,70   | 0,81   |
| Надежда*                               | Хлопок   | 2-3                            | 3-4    | 0,62                   | 0,69   | 0,54   | 0,80   |
| Миткаль                                | Хлопок   | 2-3                            | 3-4    | 0,72                   | 0,72   | 0,76   | 0,89   |
| Сорочечная                             | Хл+ПЭТФ  | 2                              | 3      | 0,63                   | 0,62   | 0,62   | 0,80   |
| Сорочечная*                            | Хл+ПЭТФ  | 2                              | 3      | 0,61                   | 0,64   | 0,54   | 0,78   |
| Карелия                                | Хл+ПЭТФ  | 1-2                            | 2-3    | 0,71                   | 0,70   | 0,74   | 0,86   |
| Карелия*                               | Хл+ПЭТФ  | 1                              | 2      | 0,66                   | 0,68   | 0,56   | 0,74   |
| Плательная                             | Лен+ПЭТФ | 1-2                            | 2-3    | 0,61                   | 0,62   | 0,62   | 0,77   |
| II группа (химические волокна)         |          |                                |        |                        |        |        |        |
| Надежда                                | ПЭТФ     | 1                              | 4-5    | 0,61                   | 0,58   | 0,60   | 0,79   |
| Полиэфирная                            | ПЭТФ     | 1                              | 4-5    | 0,66                   | 0,60   | 0,78   | 0,87   |
| Домино                                 | ТАЦ      | 3-4                            | 5      | 0,72                   | 0,66   | 0,50   | 0,61   |
| Шална                                  | ТАЦ      | 4                              | 5      | 0,64                   | 0,60   | 0,84   | 0,89   |
| Дангуоле                               | ТАЦ      | 4                              | 5      | 0,68                   | 0,68   | 0,76   | 0,77   |
| Каунете                                | ТАЦ      | 3                              | 5      | 0,66                   | 0,57   | 0,66   | 0,90   |
| Скайдре                                | ТАЦ+ПЭТФ | 2-3                            | 5      | 0,76                   | 0,68   | 0,70   | 0,80   |
| Капрон                                 | ПА       | 4-5                            | 5      | 0,73                   | 0,61   | 0,64   | 0,79   |
| Бенефис                                | ПА+ПЭТФ  | 3                              | 5      | 0,78                   | 0,77   | 0,57   | 0,68   |
| Арт.810803                             | ПА+ПЭТФ  | 2-3                            | 5      | 0,71                   | 0,62   | 0,42   | 0,90   |

\*-ткани с крахмальной шлихтой или аппретом

Кроме того, как можно видеть, нанесение аппрета или шлихты на текстильный материал также несколько снижает его загрязняемость за счет экранирования пор, воспринимающих пигментные частицы. Поскольку плазменная обработка не связана с изменением ткацкой структуры, поэтому и не следует ожидать большого ее влияния на изменение восприимчивости активированных тканей к пигментной грязи, что мы и наблюдаем на практике. Улучшается только

вымываемость этих загрязнений при стирках ткани. Более того, триацетатная ткань Дангуоле, имеющая большую толщину и обладающая очень рыхлой структурой, даже после обработки в плазме практически не изменяет своих свойств по отношению к пигментным загрязнениям; гидрофилизация поверхности не позволяет удалить частицы загрязнения из структуры текстильного полотна.

Сходная картина наблюдается при оценке противозагрязняемых свойств по отношению к масляным загрязнениям. Здесь сохраняется та же тенденция в делении ассортимента тканей на две группы: хлопкосодержащие ткани и материалы из химических волокон. Как можно видеть, большая эффективность плазменной модификации характерна для второй группы тканей, однако в этом случае структура текстильного полотна практически не имеет значения. Противозагрязняемые свойства, оцениваемые в баллах по степени отстирываемости масляных пятен, определяются только химической природой волокнообразующего полимера. По степени влияния плазмы на отстирываемость масляных загрязнений волокна можно расположить в ряд: ПЭТФ > ПА ~ ТАЦ, т.е. большие изменения наблюдаются для тканей, изготовленных из полиэфирных волокон.

Это объясняется тем, что полиэфирное волокно, являясь наиболее гидрофобным, имеет самую низкую поверхностную энергию ( $\cos \theta = 0,16$ ), обладает большим сродством к олеофильным жидкостям и вследствие этого прочно удерживает масляные загрязнения на своей поверхности. Отстирываемость от масляных загрязнений для полиэфирных тканей минимальна и оценивается одним баллом, что соответствует полному сохранению масляного пятна.

Гидрофилизация поверхности полиэтилентерефталата, сопровождаемая повышением поверхностной энергии ( $\cos \theta$  увеличивается до  $\sim 0,9$ ), снижает средство масляных загрязнений и облегчает их удаление при стирке. В результате отстирываемость возрастает до 5 баллов.

Нужно отметить, что, несмотря на хорошую гидрофильность хлопкосодержащих тканей как в исходном, так и активированном состоянии, они обладают недостаточно высокими показателями отстирываемости (на уровне 2-3 баллов). Согласно данным работы [83], жидкое загрязнение на основе масел и жиров прочно закрепляется в микродефектах волокна и структуре пряжи. Это объясняется тем, что в местах пересечения волокон жидкость образует минимальную площадь контакта с воздухом, а капиллярные силы достигают максимальной величины. Набухаемость целлюлозных волокон при стирке способствует расширению пор и продвижению в них грязевой смеси. При последующей сушке с удалением влаги из текстильного материала размер пор уменьшается, что и вызывает прочное закрепление в волокне находившейся в порах масляной грязи. Плазменная обработка лишь незначительно улучшает отстирываемость хлопкосодержащих тканей от масляных загрязнений, поскольку практически не изменяет механизм процессов, происходящих при стирке и сушке тканей.

### **3.4. Прочностные свойства**

Важными показателями качества текстильных материалов, определяющими срок службы изготовленных из них изделий, являются-

ся прочность на разрыв и прочность к действию истирающих нагрузок, т.е. тем видам воздействий, которым текстильное изделие подвергается при эксплуатации в бытовых условиях и приводящих к изнашиванию, потере массы и разрушению структуры ткани.

Практически во всех работах, посвященных изучению влияния плазменного воздействия на текстильные материалы, уделяется особое внимание изменению прочностных свойств модифицированных материалов. Важность этой проблемы обусловлена тем, что, обрабатывая материал в режиме плазменного травления, неизбежно связанного с деструкцией поверхности волокна, можно вызвать необоснованно высокое снижение прочности текстильного материала. Поэтому во всех исследованиях процессов плазменной модификации текстильных материалов в виде волокна, ровницы, пряжи или ткани обязательно проводится контроль прочностных характеристик обрабатываемых образцов.

В большинстве работ отмечается, что кратковременная активация в плазме не только не снижает прочности активированных тканей, а напротив, нередко приводит к ее возрастанию. Вместе с тем имеются данные о снижении прочности материалов, обработанных в плазме газового разряда. Такие расхождения в результатах обработки, скорее всего, связаны с различием параметров обработки, а также с отличием в выбранных критериях прочности, поскольку можно оценивать разрывную нагрузку одиночной нити и ткани, усилие выдергивания нити из структуры ткани, определять усилие продавливания материала шариком и др.



Так, в работах, проведенных в центральном научно-исследовательском институте шерстяной промышленности [46, 84], установлено, что при обработке шерстяного волокна вначале прочность его несколько снижается, а затем восстанавливается до начального значения. Отмеченный факт авторы объясняют тем, что начальное разрушение эпикутикулы шерсти приводит к существенному увеличению фрикционных характеристик волокон, при дальнейшем воздействии процесс перестройки заканчивается, и фрикционные характеристики вновь уменьшаются. У синтетических волокон, не имеющих эпикутикулы, такого аномального изменения свойств в начале обработки не наблюдается.

Авторами были проведены технологические испытания обработанной в плазме шерсти на всех технологических переходах в ткацко-прядильном производстве. Для этого модификации подвергали шерсть различных видов на разных стадиях технологического процесса переработки ее в пряжу: в виде волокна, гребенной ленты, ровницы. Наблюдение за процессами переработки и оценка основных технических результатов показали, что при использовании модифицированных шерстяных волокон прочность гребенной ленты увеличивается на 32-40 %, для ровницы – на 25 – 27 %. При прядении модифицированных волокон как в чистом виде, так и в смеси с обычными шерстяными волокнами наблюдается резкое (в 2-3 раза) снижение обрывности. При дальнейшей выработке ткани из такой пряжи также отмечается тенденция к снижению обрывности нити в процессе ткачества.

В серии работ [74, 85-89], посвященных исследованию влияния ВЧ плазмы на физико-механические свойства различных полимерных материалов, также отмечается улучшение прочностных показателей. Так, прочность, оцениваемая усилием продавливания шариком, увеличивается у модифицированной ткани на 8-15 % в зависимости от вида волокна. Наблюдается также увеличение прочности кожевенных изделий на 40-60 % к действию изгибающих нагрузок и на 10-15 % - растягивающих усилий. В этих работах приводятся данные о том, что эффект увеличения прочностных показателей напрямую зависит от вида плазмообразующего газа. Авторы предлагают использовать аргон для целенаправленной модификации прочностных свойств. Это дает возможность увеличить прочность льняных нитей на 70 %, хлопковых – на 60 %, шерстяных – на 25 %, а синтетических на 10-13 % . Такое значительное повышение механической прочности нитей авторы объясняют следующим. В результате вакуумирования и воздействия активных частиц плазмы происходят конформационные изменения структуры, разрыхление пряжи, расщепление пучков шерстяных волокон, вызывающее повышение их цепкости и эластичности.

Важность стабильности прочностных свойств активированных тканей вытекает из того, что в процессе отделки текстильные материалы подвергаются различного вида воздействиям. Достаточно сказать, что скорость, с какой работают некоторые виды промышленного оборудования, может достигать 200 м/мин. Ткань проходит по множеству роликов и испытывает действие истирающих нагрузок.

В табл. 3.8 приведены некоторые обобщенные результаты оценки прочностных свойств по отношению к действию истирающих и разрывающих нагрузок, отражающие общий характер изменений этих показателей.

Таблица 3. 8

Изменение прочностных свойств текстильных материалов под влиянием плазменной обработки

| Ткань       | Волокни-<br>стый состав | Истирание,<br>цикл |      | Разрывная на-<br>грузка, Н |      | Относительное<br>удлинение, мм |      |
|-------------|-------------------------|--------------------|------|----------------------------|------|--------------------------------|------|
|             |                         | исх.               | обр. | исх.                       | обр. | исх.                           | обр. |
| Полиэфирная | ПЭТФ                    | 2930               | 3934 | 819                        | 828  | 37                             | 38   |
| Домино      | ТАЦ                     | 64                 | 71   | 260                        | 285  | 15                             | 16   |
| Шална       | ТАЦ                     | 271                | 338  | 301                        | 342  | 23                             | 29   |
| Капрон      | ПА                      | 192                | 170  | 377                        | 395  | 28                             | 30   |
| Скайдре     | ТАЦ+ПЭТФ                | 260                | 401  | 213                        | 244  | 26                             | 27   |
| Надежда     | Хлопок                  | 54                 | 53   | 202                        | 200  | 9                              | 9    |
| Миткаль     | Хлопок                  | 78                 | 121  | 358                        | 385  | 8                              | 8    |
| Сорочечная  | Хл+ПЭТФ                 | 125                | 140  | 470                        | 490  | 13                             | 14   |
| Карелия     | Хл+ПЭТФ                 | 126                | 143  | 389                        | 401  | 12                             | 13   |

Как показал анализ результатов исследования, плазменная обработка практически не только не ухудшает прочностные свойства текстильных материалов, напротив, отмечается тенденция их улучшения как относительно действий истирающих, так и разрывных нагрузок. Кроме того было замечено, что после обработки в плазме снижалась осыпаемость образцов при стирке в стиральной машине. Наблюдаемые положительные изменения, на наш взгляд, связаны с увеличением сил сцепления отдельных нитей в структуре ткани. Это не противоречит общепринятым представлениям, а также хорошо подтверждается данными, полученными в работе [45]. Авторы проводили измерение усилий выдергивания нити из ткани, характеризующее

сцепляемость одиночных нитей в структуре текстильного полотна, и нашли, что после обработки в плазме оно повышается в среднем на 25%.

Вместе с тем имеются публикации о некотором снижении прочности ткани на раздир. Учитывая специфику определения этого показателя, вполне можно ожидать его уменьшения в результате плазменного воздействия [137].

Говоря о влиянии плазмы на прочностные свойства и принимая во внимание, что обработка проводится в режиме плазменного травления, нельзя не учитывать нескольких важных факторов.

Во-первых, воздействия на одиночную нить. Как известно из литературы, а также получено в наших собственных исследованиях, в результате плазменного воздействия наблюдается незначительное ослабление одиночных нитей. С этим обстоятельством и связано снижение прочности полотен на раздир, когда работает одиночная нить, а не структура ткани. Однако развитие рельефа их поверхности, вызванное травлением, является как раз тем инструментом, который и повышает сцепляемость этих нитей в структуре материала, что и сопровождается повышением прочностных характеристик на разрыв, к действию истирающих нагрузок.

Во-вторых, выбор параметров обработки. Как правило, приводимые результаты отвечают оптимальным параметрам обработки. Изменение условий обработки может значительно повлиять на конечный результат. Так, кратковременная обработка при мягких условиях (меньшая плотность тока и время воздействия) мало влияет на прочностные свойства ткани. Ужесточение же условий обработки вы-

зывает неконтролируемую деструкцию волокна, что, в свою очередь, приводит к ухудшению прочностных характеристик.

Таким образом, определяя условия обработки для достижения, например, максимального уровня модификации того или иного свойства, нужно учитывать возможность деструкции и снижения прочностных характеристик тканей.

Еще одной, не менее важной характеристикой прочностных свойств полимерных материалов, является их термостойкость - способность противостоять действию температур без изменения химического состава, т.е. без разложения. Оценке изменения этого свойства материала не уделяется должного внимания. В литературе имеются лишь единичные публикации о влиянии плазменной обработки на термические свойства тканей. В работах [90,91] выявлена принципиальная возможность повышения стойкости материалов к тепловому воздействию и увеличения характеристических температур первого этапа пиролиза окрашенных тканей. Авторами проведены термографические исследования текстильных материалов, обработанных в плазме, а также дополнительно увлажненных. Ими установлено, что плазменная обработка, увеличивающая на 30 % кондиционное влагосодержание, способствует росту удельной теплоты испарения влаги и повышению стойкости ткани к тепловому воздействию. При анализе термограмм, полученных с активированных плазмой и контрольных образцов тканей, обнаружено, что характеристические температуры обработанных материалов повышаются в среднем на 22 – 25 °С.

### **3.5. Малоусадочность, малосвойлачиваемость, формоустойчивость текстильных материалов**

Усадка и свойлачиваемость, оцениваемые по изменению линейных размеров тканей по основе и утку, происходящих в результате влажно-тепловых обработок, а также при бытовой стирке и замачивании, являются важными факторами, определяющими технологические и потребительские свойства текстильных материалов. Эти характеристики ответственны за формоустойчивость изделий. Особое значение этот показатель приобретает для характеристики качества трикотажных полотен и изделий из шерсти. Практически все исследователи, занимающиеся проблемами модификации текстильных материалов, отмечают факт улучшения сохранности изменений размеров модифицированных тканей под действием влаги и тепла. Однако представленные в некоторых работах значения снижения усадки хлопчатобумажных и синтетических нитей и тканей (на 50-150 %) носят явно завышенный характер, поскольку абсолютные изменения этих показателей невелики.

Проведенная в наших исследованиях оценка усадки плазмоактивированных тканей из природных и химических волокон показала, что, несмотря на отмеченную тенденцию снижения усадки, невысокая эффективность плазменной обработки в отношении этого показателя не может быть использована как целенаправленное средство придания противоусадочных свойств, которое нужно рассматривать лишь как дополнительный эффект плазменной модификации. Представленные в табл. 3.9 обобщенные результаты исследования усадки свидетельствуют о том, что только для шерстьсодержащих тканей

применение плазмы имеет практическое значение, что уже более 15 лет и используют на производстве.

Таблица 3.9

Влияние плазменной обработки на усадку текстильных материалов

| Ткань, состав      | Исходная |      | Обработанная |      |
|--------------------|----------|------|--------------|------|
|                    | Основа   | Уток | Основа       | Уток |
| Скайдре, ТАЦ+ПЭТФ  | 1,2      | 0,8  | 1,0          | 0,3  |
| Дангуоле, ТАЦ      | 2,0      | 1,7  | 1,0          | 0,4  |
| Карелия, ХЛ+ПЭТФ   | 3,4      | 4,5  | 2,9          | 3,7  |
| Льнолавсановая     | 1,6      | 1,4  | 1,0          | 0,8  |
| Шипка, Ш+В+ПЭТФ*   | 6,7      | 5,2  | 1,6          | 1,0  |
| Костюмная, Ш+ПЭТФ* | 4,9      | 5,1  | 1,4          | 1,6  |

\* - усадка от свойлачиваемости

Говоря об изменении потребительских свойств плазмоактивированных текстильных материалов, нельзя не отметить специфичность действия плазмы на шерстяные ткани. Известно, что высокие гигиенические характеристики изделий из шерсти сочетаются с таким негативным ее свойством, как высокая усадка и свойлачиваемость при влажно-тепловых обработках. Оценка этих показателей для тканей Шипка и Костюмная с вложением 30 - 50 % шерсти показала, что усадка от стирки и свойлачиваемости снижается в 1,5-2 и в 3 – 5 раз соответственно. Мы сочли возможным ограничиться этими данными, поскольку глубокими исследованиями влияния плазмы на текстильные шерстьсодержащие материалы занимается московская школа ученых МГТУ им. Косыгина А.Н. и ЦНИИШерсти. Комплексные исследования по обработке текстильных материалов на всех технологических переходах (от волокна – пряжи – до ткани различной степени подготовки), проведенные в работах [4,45,46, 71,83,84,92,94], позволили установить, что снижение свойлачиваемости шерстьсодержащих материалов связано с поверхностным травлением. Оно вызывает

структурные и химические изменения в поверхности шерстяного волокна, которые приводят к сглаживанию чешуйчатого слоя, изменению фрикционных свойств волокна, увеличению их сцепляемости в структуре ткани, которая и препятствует их миграции относительно друг друга. Это позволяет существенно снизить технологическую и потребительскую усадки. Последнее обстоятельство имеет важное практическое значение для потребителей текстильной продукции, поскольку сохраняет размеры изделий, подвергающихся в процессе эксплуатации различного вида влажно-тепловым обработкам. Так, для тканей, прошедших плазменную обработку, наблюдалось снижение усадки от глажения с 6-8 до 2 %; от стирки с 7-10 до 1-5 %; от свойлачивания с 15 до 3-6 %. Это позволяет улучшить добротность и продлить срок службы шерстьсодержащих изделий.

Значительное снижение усадки выработанных как из модифицированных в разряде волокон, так и обработанных плазмой в готовом виде материалов приводит к повышению формоустойчивости изготовленных из них изделий [4]. Кроме того, дополнительным эффектом плазменного воздействия является заметное снижение пиллингуемости тканей как из шерстяных, так и синтетических волокон.

Авторами разработаны и внедрены на предприятии «Павлово-Посадская платочная мануфактура» плазмохимические способы придания малосвойлачиваемости шерстяным материалам обработкой тонких платочных тканей в плазме тлеющего разряда на установках КПП-180 Ш. Это позволяет исключить операцию хлорирования (а, следовательно, и антихлорирования) из технологического цикла, что



несомненно положительно влияет на экологическую обстановку на предприятии.

Факт улучшения формоустойчивости в результате плазменного воздействия обнаружен в исследованиях, проводимых в Казанском государственном технологическом университете [74,93, 95].

Авторами предложен расчет этой характеристики текстильных материалов в виде  $K_f$  –коэффициента устойчивости, который после обработки в плазме увеличивается в зависимости от вида ткани на 15 %. Этот эффект может быть с успехом использован при производстве костюмов и головных уборов, для которых сохранение и восстановление формы в течение длительного срока эксплуатации имеет важное практическое значение.

В связи с этим нельзя обойти вниманием изменение упруго-эластических свойств модифицированных материалов, к числу таких, наряду с усадкой и свойлачиваемостью, условно можно отнести такие, как жесткость и несминаемость, растяжение под действием нагрузки. Совокупность этих свойств, определяемых различным образом, в целом определяет эстетичность и внешний вид вырабатываемых из тканей изделий.

Обычно жесткость определяется фактически провисанием закрепленного образца, либо прямоугольника за короткий конец с регистрацией угла отклонения от горизонтали, либо круга с определением площади его проекции. В литературе практически нет сведений о влиянии плазменной обработки на жесткость текстильных материалов, вероятно, потому, что этот показатель более интересует не отделочников, а швейников, поскольку характеризует драпируемость тек-

стильных материалов. Тем не менее, есть данные о постоянстве показателя жесткости или его увеличении.

Так, в работах Хамматовой В.В., занимающейся дизайном швейных изделий, установлено, что в результате плазменного воздействия жесткость увеличивается на 5 % для суровых целлюлозосодержащих тканей, на 10-14% - для шерстьсодержащих и на 13-15 % для тканей с вложением синтетических волокон [74,85,86].

Полученные в наших исследованиях данные позволяют однозначно заключить, что характер изменения жесткости определяется природой волокнообразующего полимера. Как можно видеть из приведенных в табл. 3.10 результатов оценки жесткости, для тканей из искусственных и синтетических волокон (ТАЦ, ПА, ПЭТФ) наблюдаются незначительные отклонения жесткости как в ту, так и другую сторону.

Таблица 3.10

Влияние плазменной обработки на жесткость  
текстильных материалов

| Ткань, состав             | Жесткость, мкН·см <sup>3</sup> |                 |
|---------------------------|--------------------------------|-----------------|
|                           | исходная                       | после обработки |
| Надежда, ПЭТФ             | 3520                           | 3390            |
| Нашлайте, ТАЦ             | 1590                           | 1490            |
| Дангуоле, ТАЦ             | 5600                           | 5780            |
| Капрон, ПА                | 2420                           | 2310            |
| Миткаль, хлопок           | 1510                           | 3380            |
| Шифон, хлопок             | 1100                           | 1700            |
| Льняная, лен              | 3720                           | 4670            |
| Скайдре, (ТАЦ+ПЭТФ)       | 1420                           | 1360            |
| Сорочечная, (67хл+33ПЭТФ) | 4850                           | 5830            |
| Сорочечная, (33хл+67ПЭТФ) | 2530                           | 3200            |
| Костюмная, (шерсть+ПЭТФ)  | 78800                          | 96550           |

И только для материалов из природных волокон (хлопок, лен, шерсть) характерно значительное увеличение этого показателя. Органолептическая оценка образцов, обработанных в плазме, также указывает на повышение их жесткости. По нашему мнению, наблюдаемое возрастание жесткости скорее всего связано с «пересушиванием» ткани за счет вакуумирования. А поскольку кондиционная влажность натуральных волокон (6-14 %) значительно выше по сравнению с химическими (доли процента), то именно для них и отмечаются максимальные изменения жесткости.

Однако эти изменения носят обратимый характер. При выдержке на воздухе или после промывки водой жесткость активированных материалов практически не отличается от контрольных образцов.

Аналогичная тенденция прослеживается и для показателя несминаемости текстильных материалов (табл. 3.11).

Несминаемость определяется способностью материала противостоять действию сминающей нагрузки и измеряется углом раскрытия складки после снятия нагрузки.

Таблица 3.11

Влияние плазменной обработки на несминаемость текстильных материалов

| Ткань, состав         | Угол восстановления складки, град. |      |              |      |
|-----------------------|------------------------------------|------|--------------|------|
|                       | Исходная                           |      | Обработанная |      |
|                       | Основа                             | Уток | Основа       | Уток |
| Дангуоле, ТАЦ         | 80                                 | 72   | 78           | 74   |
| Домино, ТАЦ           | 72                                 | 72   | 74           | 74   |
| Скайдре, ТАЦ+ПЭТФ     | 81                                 | 79   | 79           | 78   |
| Миткаль, хл.          | 61                                 | 54   | 56           | 47   |
| Карелия, хл.+ПЭТФ     | 49                                 | 42   | 40           | 35   |
| Костюмная, хл. + ПЭТФ | 52                                 | 28   | 43           | 23   |

Как следует из приведенных в табл. 3.11 данных, ткани, содержащие хлопковое волокно, после обработки в плазме ухудшают свою несминаемость, причем тем больше, чем больше толщина материала и процент вложения хлопка. Но, так же как и для жесткости, несминаемость возвращается практически к прежнему уровню в результате сорбции влаги.

### 3.6. Электрофизические свойства

Имеющиеся в литературе сведения по этому вопросу малочисленны и противоречивы. Опубликованные данные свидетельствуют как об увеличении поверхностной проводимости пленок, обработанных в коронном разряде [41], так и о снижении этого показателя [45].

Авторами работ [96], изучающими электростатические свойства модифицированных материалов, установлено, что уменьшение поверхностного электрического сопротивления происходит в пределах одного порядка. И лишь сочетание плазменного воздействия с пропиткой в водных растворах ряда химических веществ позволяет заметно снизить сопротивление с  $1,9 \cdot 10^{15}$  Ом до  $6 \cdot 10^7 - 1,3 \cdot 10^{10}$  Ом.

Исследованиями влияния плазмы тлеющего разряда на электрофизические свойства тканей из химических волокон и нитей, проводимыми в Литовском научно-исследовательском институте текстильной промышленности [60], установлена независимость этих свойств от условий обработки в плазме.

В экспериментах, выполненных авторами работ [71,94,97] на шерстяных материалах, установлено, что наибольшие изменения претерпевают аминокислоты, входящие в состав кератина и имеющие

заряженные положительные группы  $\text{NH}_3^+$ , число которых снижается в 2 раза (с  $4,3 \cdot 10^{20}$  до  $2,0 \cdot 10^{20}$  зар./м<sup>2</sup>), а количество отрицательных зарядов увеличивается на 46 % (с  $6,7 \cdot 10^{20}$  до  $9,9 \cdot 10^{20}$  зар./м<sup>2</sup>). Однако, если учесть абсолютные значения этих величин, то разница между ними не существенна. Более ощутимые изменения электроповерхностных свойств шерсти прослеживаются в изоэлектрической точке, которая смещается в кислую область,  $\zeta$ -потенциал падает в кислой среде пропорционально продолжительности плазменного воздействия.

В работах, проводимых в ИГХТУ, показано, что активация в плазме практически не отражается на поверхностном электрическом сопротивлении текстильных материалов, поскольку все изменения этого показателя, отличающего обработанные ткани от исходных образцов, лежат в пределах ошибки эксперимента (см. табл. 3.12).

Вместе с тем, было отмечено, что обработка в плазме тканей из химических волокон сопровождается повышением их электризуемости, обусловленной наличием поверхностного заряда, о чем свидетельствует расхождение параллельно подвешенных образцов тканей в разные стороны. Оценить знак заряда позволило проведение косвенных исследований, заключающихся в определении уровня отставания фронта поднятия раствора катионного красителя по капиллярам ткани. Оказалось, что для активированных тканей граница уровня красителя на 8-12 мм отстает от фронта воды при одинаковом уровне для контрольных образцов. Это объясняется генерацией отрицательного заряда на поверхности волокнистого материала, вызывающего «торможение» перемещения катиона красителя. Аналогичные выводы сделаны в работе [58] при измерении дзета-потенциала полиэфирных

тканей. Установлено, что в результате плазменного воздействия он возрастает с -90,2 мВ до – 130 -150 мВ, что также свидетельствует о росте электроотрицательности поверхности волокна.

Таблица 3.12

Влияние плазменной обработки на поверхностное электрическое сопротивление текстильных материалов

| Ткань, состав           | Поверхностное электрическое сопротивление, Ом |                     |
|-------------------------|---|---------------------|
|                         | исходное                                      | после обработки     |
| Надежда, ПЭТФ           | $1,1 \cdot 10^{14}$                           | $1,9 \cdot 10^{14}$ |
| Нашлайте, ТАЦ           | $1,3 \cdot 10^{14}$                           | $1,2 \cdot 10^{14}$ |
| Капрон, ПА              | $9,0 \cdot 10^{13}$                           | $1,0 \cdot 10^{14}$ |
| Миткаль, хлопок         | $8,3 \cdot 10^{11}$                           | $5,9 \cdot 10^{11}$ |
| Сорочечная, хлопок+ПЭТФ | $7,7 \cdot 10^{11}$                           | $7,9 \cdot 10^{11}$ |
| Скайдре, ТАЦ+ПЭТФ       | $1,3 \cdot 10^{14}$                           | $1,4 \cdot 10^{14}$ |

Схожие результаты получены при оценке изменений трибоэлектрических свойств волокнистых материалов, подвергнутых действию плазмы. Отмечено, что изменение трибоэлектрического заряда зависит от интенсивности плазменной обработки, при этом величина заряда сначала быстро уменьшается, а при достаточно интенсивном воздействии заряд меняет знак. Так, было обнаружено, что при трении о сталь заряд на поверхности капрона изменяется от + 320 до -53 нКл/см<sup>2</sup>, на лавсане от 0 до – 2100 нКл/см<sup>2</sup>, на шерсти – от + 35 до - 882 нКл/см<sup>2</sup>.

Повышение склонности обработанных волокон к электризации обнаружено также в работах [46, 84, 96].

Анализ приведенных в табл. 3.13 данных свидетельствует об изменениях электризуемости тканей из химических волокон под

влиянием плазменного воздействия, однако закономерность этих изменений для образцов различна.

Таблица 3.13

Влияние длительности плазменной обработки  
на электризуемость тканей

| Волокно    | Напряженность электрического поля (В/см)<br>при длительности обработки, с |      |      |      |      |      |
|------------|---|------|------|------|------|------|
|            | исходная  | 30   | 90   | 180  | 500  |      |
| Лавсановое | 1   | 15,6 | 66   | 29,6 | 50   | 20   |
|            | 2   | 260  | 920  | 280  | 490  | 50   |
|            | 3   | 14   | 10   | 8    | 0    | -740 |
|            | 4   | 16,8 | 14,4 | 11,2 | 10   | -130 |
| Капроновое |   | 1800 | 1450 | -175 | -400 | -900 |
| Нитроновое |   | 100  | 38   | 19   | -30  | -160 |

После обработки в плазме волокна становятся более электроотрицательными, за исключением лавсановых образцов 1 и 2. Эти волокна отличаются тем, что на момент обработки в плазме они содержали на своей поверхности авиважные препараты, т.е. композиции, включающие различные поверхностно-активные вещества, антистатики и смачиватели.

Наличие этих веществ на текстильных материалах из химических волокон может внести существенные коррективы в характер изменения свойств обработанных материалов, и эффект плазменного воздействия во многом будет определяться условиями обработки.

Так, при оценке гидрофильных и противозагрязняемых свойств активированных материалов в наших работах обнаружено, что кратковременная (5-10 с) обработка в плазме тканей из химических волокон не только не улучшает, но может и значительно снизить эти характеристики. Например, для тканей Домино, арт.810803, Полиэфирная при такой обработке капиллярность падает до значений 20-30

мм/ч, отстирываемость от масляных загрязнений снижается до 1-2 баллов. Наблюдаемое явление, вначале вызывавшее удивление, довольно просто объясняется. Дело в том, что кратковременная мягкая плазменная обработка, не затрагивая еще поверхности волокон, в основном воздействует на авиважные препараты, разрушая их и «оголяя» гидрофобную поверхность волокна. Это сопровождается снижением показателей капиллярности и отстирываемости. Дальнейшая обработка, модифицируя гидрофобный полимер, делает его гидрофильным со всеми вытекающими из этого последствиями.

Скорее всего, именно различия в композиционном составе поверхности материала и параметрах плазменного воздействия и являются причиной расхождений во взглядах по этому вопросу.

### **3.7. Фрикционные свойства**

Важность фрикционных свойств текстильных волокон обусловлена тем, что они оказывают влияние на такие физико-механические характеристики текстильных нитей, тканей и изделий из них, как модуль растяжения, сдвига, жесткость, истирание, прочность при многократных изгибах.

Ограниченные сведения по этому вопросу относятся в основном к химическим и шерстяным волокнам. Проведенные измерения коэффициента тангенциального сопротивления (КТС) показали, что при мягкой обработке в низкотемпературной плазме КТС полиэфирных волокон незначительно (3-5%) уменьшается. Увеличение времени воздействия плазмы вызывает заметный (на ~ 50 %) рост КТС. Для полиамидных и полиакрилонитрильных волокон первоначального



падения КТС не наблюдается, а общий уровень возрастания этого показателя лежит в тех же пределах.

Особо важное значение фрикционные свойства приобретают для шерстяных волокон, поскольку определяют такие важные потребительские и технологические свойства, как усадку и свойлачиваемость. Обработка шерстяного волокна в плазме, обуславливающая увеличение шероховатости поверхности и изменение электризуемости волокон, приводит к заметному росту КТС в основном за счет изменения цепкости волокон. Исследованиями волокон на электронном микроскопе и измерением КТС в различных направлениях установлено, что под действием газового разряда, особенно в жестких условиях, происходит разрушение и оплавление краев чешуйчатого слоя волокна. Это приводит к тому, что изменения КТС вдоль чешуек более значительны, чем в обратном направлении.

Еще одним несомненным преимуществом плазменного воздействия на текстильные и иные полимерные материалы является возможность их стерилизации [14]. Специфика обработки капиллярно-пористых волокнистых материалов в плазме пониженного давления, согласно результатам работ [67, 87] заключается в том, что в объеме пор возникают несамостоятельные разряды без положительного столба и модификации подвергаются не только внешняя поверхность ткани, но и внутренняя капиллярная структура полотна. Поэтому стерилизацию можно проводить не только расправленным полотном, но и непосредственно в упаковках, что является несомненным преимуществом этого метода [74].

Таким образом, как следует из приведенных здесь результатов процесса плазменной активации текстильных материалов различного ассортимента, обработка низкотемпературной плазмой газового разряда позволяет проводить комплексную модификацию их свойств, определяющих потребительские характеристики тканей. Эффективность плазменного воздействия, оцениваемая величиной достигнутых показателей, определяется не только параметрами плазменной обработки, но и характеристиками самого текстильного материала, как объекта этой обработки.

Таблица 3.14

Влияние природных и структурных характеристик текстильных материалов на эффективность плазменной обработки

| Свойства                       | Вид отделки | Структура ткани | Природа волокна | Хлопок, лен | Шерсть | ПА | ПЭТФ | ТАЦ |
|--------------------------------|-------------|-----------------|-----------------|-------------|--------|----|------|-----|
| Гидрофильность                 | В           | В               | В               | +           | +      | +  | +    | +   |
| Загрязняемость сухой грязью    | В           | В               | В               | Н           | Н      | +  | +    | +   |
| Отстирываемость сухой грязи    | Н           | В               | В               | +           | +      | ++ | ++   | ++  |
| Отстирываемость масляной грязи | Н           | Н               | В               | +           | +      | ++ | ++   | ++  |
| Устойчивость к истиранию       | Н           | Н               | В               | +           | +      | -  | +    | +   |
| Прочность на разрыв            | Н           | Н               | Н               | >           | >      | >  | >    | >   |
| Жесткость                      | Н           | Н               | В               | -           | -      | >  | >    | >   |
| Несминаемость                  | Н           | Н               | В               | -           | -      | ~  | ~    | ~   |
| Усадка                         | Н           | Н               | Н               | >           | ++     | >  | >    | >   |
| Электрическое сопротивление    | Н           | Н               | Н               | ~           | ~      | ~  | ~    | ~   |

В табл. 3.14 представлены обобщенные результаты анализа влияния природы волокнообразующего полимера, структуры текстильного полотна и степени его подготовки на характер изменения свойств активированных в плазме тканей, выражающие общие тенденции. Буквенными индексами отмечено влияние (В) и независимость (Н) эффекта обработки от рассматриваемого фактора, а также характер и направленность этого влияния: «+» – положительное; «-» – отрицательное; «>» – тенденция к улучшению; «~» - малые изменения.

Таким образом, анализируя экспериментальные данные по активирующему воздействию плазмы на полимерные, в том числе и текстильные материалы, можно заключить, что улучшение целого комплекса свойств текстильных материалов открывает широкие перспективы для применения плазмохимических процессов на различных стадиях отделочного производства текстильной и легкой промышленности.

#### **4. ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Идея использования плазмы в текстильной отрасли не нова. Впервые появившись в середине прошлого века в зарубежной печати в трудах Стоуна К. и Кассенбека П. [59], она активно поддерживалась Российской школой ученых, в том числе и Ивановской. Именно в Иванове, в химико-технологическом институте счастливо сошлись пути ученых-энтузиастов. Руководителями направлений, занимающихся этой работой, являются проф. А.И.Максимов, воз-

главляющий исследование физикохимии плазменных процессов обработки полимеров, проф. Блиничева И.Б. и проф. Мельников Б.Н. (кафедра химической технологии волокнистых материалов), активно принявшие на вооружение новый эффективный метод модификации свойств и интенсификации технологических процессов отделки тканей [28]. И благодаря содружеству плазменщиков, текстильщиков и конструкторов (в лице Горберга Б.Л. выпускника ИХТИ, работавшего в то время в Ивановском НИЭЖМИ) разработано промышленное оборудование и целый ряд ресурсосберегающих технологий отделки тканей.

Текстильное отделочное производство характеризуется большим разнообразием технологических стадий, включающих подготовку, колорирование и заключительную отделку текстильных материалов. Причем каждая из этих стадий может, в свою очередь, состоять из нескольких отдельных процессов в зависимости от волокнистого состава текстильного полотна и его назначения, в соответствии с которыми и выбирается оптимальный вариант его обработки. Общая схема обработки тканей на отделочных предприятиях текстильной промышленности представлена на рис.4.1.

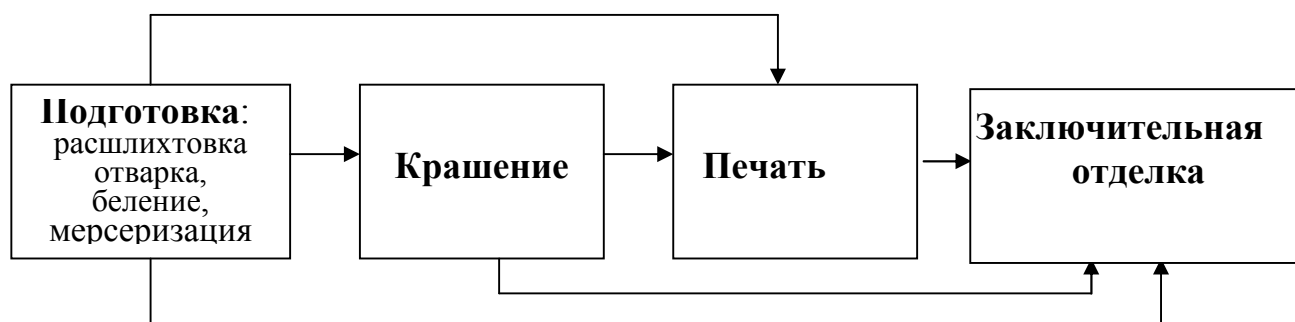


Рис. 4.1. Схема обработки тканей в отделочном производстве

Нужно отметить, что процессы подготовки и крашения тканей могут быть организованы различным образом: периодическим, непрерывным или полунепрерывным. Печать и заключительная отделка проводятся по непрерывным и полунепрерывным технологиям.

Принципиальным отличием этих технологических решений является то, что в периодических способах все физико-химические процессы (сорбция, диффузия, десорбция, фиксация красителя) происходят в одно и то же время, а технологические стадии (пропитка, обработка препаратами, промывка и т.п.) – в одном объеме. При реализации процессов по непрерывной или полунепрерывной схемам – они разделены во времени и в пространстве.

Эти особенности организации технологий обработки текстильных материалов могут существенно повлиять на эффективность плазменной обработки.

#### **4.1. Устойчивость эффекта плазменной активации**

Другим фактором, который необходимо учитывать при разработке плазмохимических технологий, является устойчивость приданных эффектов. Многообразие процессов отделки, многовариантность ее построения, различные виды влажно-тепловых обработок, широкие температурные интервалы воздействий – все это может привести к тому, что обработка в плазме не будет иметь того эффекта, какого от нее ожидали.

Поэтому одним из основных условий, которое способствовало бы широкому применению плазменных технологий, является достаточно хорошая устойчивость приданного эффекта.

Однако, как показал анализ литературных данных, среди исследователей, занимающихся вопросами плазмохимии, нет единого мнения по проблеме устойчивости приданных эффектов; отмечается как снижение эффекта улучшенной капиллярной смачиваемости [36, 47], так и сохранение [30, 98] или даже возрастание капиллярности после длительного хранения тканей [58].

Поскольку литературные данные носят разрозненный характер, а проблема устойчивости эффекта плазменной обработки является довольно актуальной, нами были проведены комплексные исследования устойчивости эффекта плазменной обработки к различным факторам, имеющим место, как в условиях текстильного отделочного производства, так и при эксплуатации текстильных изделий в быту, а именно, к климатическим факторам внешней среды и водно-тепловому воздействию (сухой прогрев, промывка в горячей воде и запаривание).

Исследование устойчивости эффекта гидрофильности активированных тканей различного волокнистого состава и структуры проводилось в течение длительного времени. При этом выявлена относительная стабильность капиллярности. В течение года наблюдений для всех исследуемых образцов отмечались отклонения как в ту, так и другую сторону (на 5 – 15 %) от достигнутой в процессе плазменной обработки величины. Колебания в значениях капиллярности вызваны изменением внешних условий (давления, температуры, влажности, уровня радиации, магнитного поля и т.п.), поскольку тенденция в изменении капиллярности одинакова для всех без исключения образ-

цов. Именно поэтому, на наш взгляд существуют, определенные разногласия в опубликованных в литературе данных по этому вопросу.

Другие показатели гидрофильности (смачиваемость и косинус краевого угла смачивания) значительно ухудшаются в течение первых 5 дней, особенно заметно в первый день после разрядной экспозиции, затем значения их стабилизируются. Вместе с тем наблюдаемое снижение гидрофильных свойств происходит до определенного уровня, который остается значительно выше исходной величины. Такая зависимость смачиваемости и  $\text{Cos } \theta$  позволяет говорить о существовании постоянного и исчезающего эффектов плазменной активации.

Многие технологические процессы требуют проведения различных операций, связанных с воздействием тепла и влаги: сушка, промывка, запаривание. Комплексные исследования характера влияния температурно-временных параметров этих процессов позволяют сделать определенные выводы.

1. Нагревание активированной ткани приводит к снижению капиллярности. Но если для подготовленных тканей оно не превышает 5-15 %, то для суровых и термопластичных материалов наблюдается заметное ухудшение гидрофильных свойств, особенно в интервале температур 100 – 180 °С. При температурах, меньших 100 °С, длительность нагрева мало сказывается на изменении капиллярности, в то время как при более высоких температурах наблюдается зависимость эффекта от времени. При этом контактный способ подвода тепла имеет большее отрицательное влияние, что объясняется повы-

шенной эффективностью передачи тепловой энергии от источника к нагреваемому объекту.

2. Промывка в горячей воде ( $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 10$  мин) не ухудшает капиллярности, а для суровых материалов способствует ее заметному увеличению.

3. Наибольшее отрицательное влияние на гидрофильные свойства тканей, активированных в плазме, при прочих равных условиях оказывает запаривание.

Рис.4.2 демонстрирует выявленное влияние влажно-тепловых обработок на капиллярность текстильных материалов.

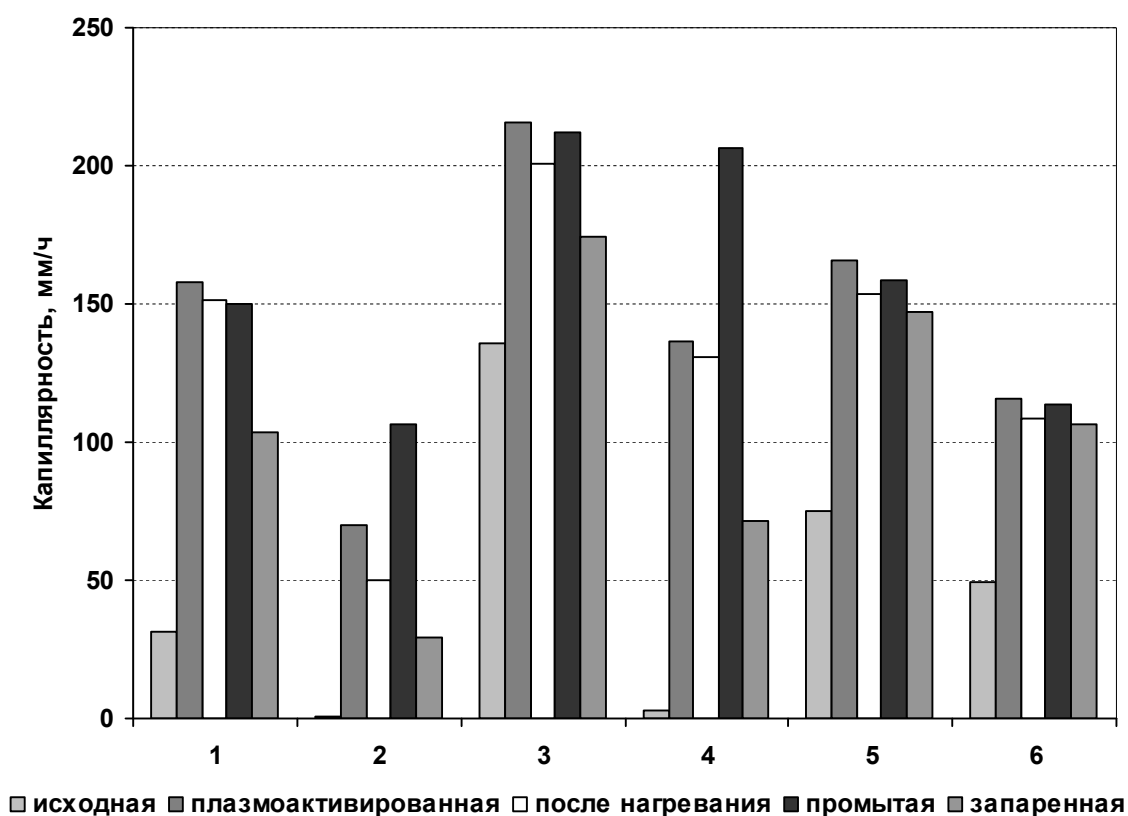


Рис. 4.2 . Влияние влажно-тепловых обработок ( $t= 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau= 10$  мин) на капиллярность тканей: 1– Надежда, хл.; 2 – Надежда, хл. суровая; 3 – Сорочечная хл.:ПЭТФ; 4 – Сорочечная, хл.:ПЭТФ, суровая; 5 – Скайдре, ТАЦ:ПЭТФ; 6 – Бенефис, ПА:ПЭТФ



Таблица 4.1

Влияние влажно-тепловых обработок на смачиваемость  
текстильных материалов

| Ткань, состав       | Время смачивания, с |                         |                       |                   |                        |
|---------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------|------------------------|
|                     | Исход-<br>ная       | Активированная в плазме |                       |                   |                        |
|                     |                     | активиро-<br>ванная     | после на-<br>гревания | после<br>промывки | после за-<br>паривания |
| Капрон, ПА          | 600                 | 35                      | 70                    | 25                | 120                    |
| Домино, ТАЦ         | 150                 | 4-5                     | 8                     | 5-6               | 16                     |
| Полиэфирная         | 400                 | 4                       | 8                     | 4                 | 20                     |
| Сорочечная, суровая | 600                 | 1-2                     | 8                     | 1                 | 11                     |

Оценка изменения смачиваемости активированных тканей, представленная в табл. 4.1, свидетельствует об аналогичной зависимости этого показателя от вида влажно-теплого воздействия: ухудшение смачиваемости при нагревании и, особенно, при запаривании, и практическая независимость от промывки в горячей воде.

Таким образом, из результатов оценки устойчивости эффектов плазменной гидрофилизации следуют важные практические выводы:

- технологические процессы, эффективность которых определяется поверхностной энергией материала (пропитка, печать, дублирование, склеивание) необходимо проводить сразу же после плазменного воздействия, избегая длительного контакта обработанной ткани с атмосферой;

- обработка подготовленных материалов придает высокую и устойчивую капиллярность, что может быть использовано на заключительных стадиях отделки с целью придания улучшенных гигиенических свойств;

-повышение капиллярности активированных суровых материалов после промывки в горячей воде может быть положено в основу разработки интенсифицированных технологий подготовки тканей.

## 4.2. Подготовка текстильных материалов

Подготовка текстильных материалов включает большой комплекс технологических операций, набор и последовательность которых определяются химической природой волокнистого материала, из которого нужно удалить естественные и привнесенные примеси и загрязнения, придать ему необходимую белизну, гидрофильность и сорбционные свойства и подготовить к дальнейшему восприятию красителей и отделочных препаратов. Такими химико-технологическими операциями могут быть: расшлихтовка, отварка, беление и мерсеризация для целлюлозосодержащих тканей; промывка, карбонизация и отбеливание – для шерстяных; и промывка, беление – для тканей из химических волокон.

**Расшлихтовка.** Назначение этой операции – удаление шлихтующих препаратов, которые специально наносятся на нити основы для того, чтобы снизить их обрывность в ткачестве. Для этих целей используют шлихту, содержащую полимеры и образующую прочную пленку на поверхности нити. Наибольшие проблемы вызывает расшлихтовка при использовании крахмалов, что связано с трудностью их перевода в водорастворимое состояние.

Как установлено в работах [68,69], большая по сравнению с волокнистыми материалами скорость деструкции шлихтующих препаратов, а также отмеченный факт увеличения капиллярности активи-

рованных в плазме суровых текстильных материалов после промывки их водой [99] могут быть положены в основу разработки интенсифицированной плазмохимической технологии подготовки.

Проведенные в работах [26, 62] исследования количества удаленной крахмальной шлихты во время плазменной обработки показали, что заметное удаление шлихты за счет перевода в газовую фазу достигается лишь при длительной обработке, что технологически неприемлемо. Это можно видеть из приведенных на рис. 4.3 (кривая 2) зависимостей, отражающих кинетику разложения крахмала на текстильном материале [42].

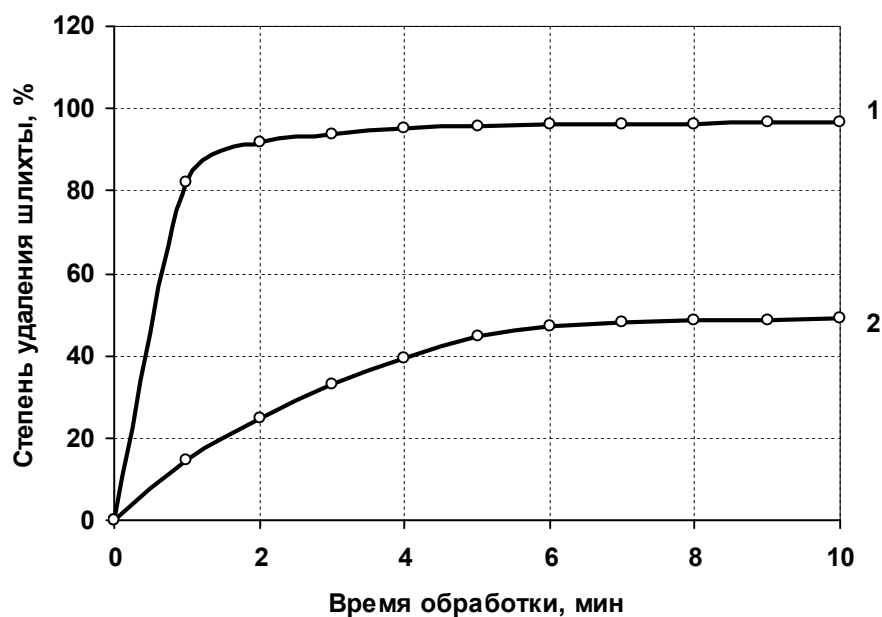


Рис. 4.3. Влияние времени плазменной активации на степень удаления крахмальной шлихты: 1 – обработка в плазме с промывкой в воде; 2 – обработка в плазме

Кратковременное же воздействие плазмы не вызывает существенных изменений в содержании шлихты на ткани. Однако при этом нельзя опускать из виду деструктирующего действия плазмы на крахмал, приводящего к переводу его в низкомолекулярные фракции.

Об этом свидетельствуют результаты качественного анализа продуктов деструкции шлихтующих препаратов, полученные на основе исследования спектров отражения суровых и подвергнутых плазменному воздействию текстильных материалов, предварительно обработанных в растворе, содержащем йодид калия и йод. Установлено, что при обработке в плазме изменение в основном происходит в амилопектине, содержание которого несколько уменьшается за счет частичной деструкции. Это способствует переходу крахмальной шлихты в водорастворимое состояние и при последующей промывке облегчает ее удаление с текстильного полотна. Хорошим подтверждением этого является кривая 1 (рис.4.3), полученная на основании данных анализа крахмальной шлихты на промытой плазмоактивированной ткани. Очевидно, при таком построении процесса расшлихтовки конечный результат будет определяться совокупностью как параметров плазменной обработки, так и условиями промывки.

Критериями эффективности процесса расшлихтовки являются не только степень удаления шлихтующих препаратов, но и сохранение прочностных свойств ткани, а также уровень достигнутой гидрофильности.

Необходимо отметить, что расшлихтовка, как самостоятельная стадия технологического процесса, практически утратила былое значение, поскольку в настоящее время совмещена с отваркой. Однако в льняной отрасли текстильной промышленности, особенно при производстве тканей с естественной серебристо-серой окраской волокна, до сих пор не потеряла своей актуальности.

В работах [65, 100, 101] проведено сравнение результатов плазмохимической расшлихтовки неотбеленных льняных тканей с традиционными методами расшлихтовки тканей этого ассортимента [102, 103].

Перевод крахмала в водорастворимое состояние деструкцией до низкомолекулярных сахаров или их олигомеров может достигаться гидролизом или окислительными обработками с применением веществ различной химической природы (едкий натр, щавелевая или серная кислоты, пероксид водорода и т.п.) [104]. При расшлихтовке серых льняных материалов к выбору агента нужно подходить особенно осторожно. Основным требованием, предъявляемым к нему, является минимальное изменение цветовых характеристик льняного волокна. С этой точки зрения совершенно неприемлемыми являются окислительные обработки, например пероксидом водорода или гипохлоритом натрия, которые могут вызвать заметное осветление ткани.

Здесь представлены результаты сравнительной оценки плазмохимической и традиционно используемых в льняной отрасли способов расшлихтовки суровых льняных материалов:

1) кислотная расшлихтовка в растворе, содержащем 6 г/л серной кислоты (96,8 %) и 2 г/л смачивателя при температуре 60-65 °С в течение 60 мин;

2) щелочная расшлихтовка в растворе, содержащем 4,4 г/л гидроксида натрия и 6,6 г/л кальцинированной соды при температуре 40° С в течение 180 мин;

3) энзиматическая обработка в растворе с использованием биопрепаратов на основе амилазы при температуре 20 -40 °С в течение 24 ч.

Как установлено в наших исследованиях, оптимальным с точки зрения достижения гидрофильных свойств является время обработки в плазме в течение 40 – 60 с. Это обеспечивает максимальное увеличение капиллярности текстильного материала.

Варьированием условий промывки, при которых температура изменялась от комнатной до кипения и время в интервале 5 -30 мин, было установлено, что для достижения высокой гидрофильности, в основном связанной с удалением шлихтующих препаратов, необходима промывка ткани при 75-85 °С в течение 10-15 мин в периодическом режиме, либо промывка в течение 2 мин по непрерывной технологии, аналогичной проводимой в производственных условиях. Это приводит к набуханию деструктурированной в плазме шлихты и ее удалению с основных нитей. Степень расшлихтовки достигает 70 -90 %.

В табл. 4.2 приведены результаты исследования эффективности различных способов подготовки тканей, содержащих нативный лен.

Как можно видеть, гидрофильные свойства, оцениваемые по показателям капиллярности, смачиваемости и водопоглощения, для всех из исследованных способов расшлихтовки и плазмохимической подготовки, лежат на одном уровне. При анализе полученных данных обращают на себя внимание некоторые отмеченные закономерности:

- независимо от способа подготовки для тканей с вложением химических волокон наблюдается заметное повышение всех гидрофильных характеристик, в то время как для чистольняных тканей

(арт. 07102 и 407) при значительном улучшении капиллярности и смачиваемости водопоглощение практически не изменяется;

- на уровень водопоглощения льносодержащих тканей, достигнутый в результате плазменной обработки, не влияет последующая промывка в горячей воде, при этом капиллярность возрастает на 30 – 70 мм/ч в зависимости от вида ткани и достигает уровня 70 -190 мм/ч.

Таблица 4.2

Влияние способа подготовки на степень удаления крахмальной шликты и на гидрофильные характеристики льносодержащих тканей

| Артикул ткани, состав по основе (О) и утку (У) | Плазмохимическая |     |    | Энзиматическая |     |    | Кислотная  |     |    | Щелочная   |     |    |
|--|------------------|-----|----|----------------|-----|----|------------|-----|----|------------|-----|----|
|  | К                | В   | Р  | К              | В   | Р  | К          | В   | Р  | К          | В   | Р  |
| Арт.052240<br>О – хлопок<br>У – ПЭТФ<br>: джут | 153<br>187       | 81  | 92 | 160<br>190     | 84  | 96 | 158<br>160 | 84  | 95 | 142<br>180 | 85  | 88 |
| Арт.07102<br>О – лен<br>У - лен                | 84<br>90         | 42  | 83 | 85<br>91       | 42  | 84 | 82<br>90   | 43  | 86 | 83<br>94   | 46  | 82 |
| Арт.407<br>О – лен<br>У – лен                  | 132<br>131       | 105 | 90 | 133<br>134     | 105 | 96 | 130<br>129 | 106 | 94 | 128<br>127 | 107 | 84 |
| Арт.10252<br>О – лен<br>У – лен:<br>ПА         | 64<br>82         | 65  | 68 | 68<br>84       | 64  | 70 | 63<br>75   | 65  | 72 | 60<br>82   | 64  | 58 |

Обозначения: К – капиллярность, мм/ч; В – водопоглощение, %;

Р – степень раслихтовки, %

Последнее обстоятельство может быть использовано по двум направлениям.

Во-первых, для некоторого ассортимента льняных материалов для придания высокой гидрофильности и восприимчивости к водным растворам нет необходимости проводить дополнительную промывку

активированных тканей водой. Этот вариант может быть рекомендован для подготовки текстильных материалов, идущих под печать. Так, в литературе имеются сведения о новой разработке ГУП «ЦНИИПИК» совместно с ФГУП «ЦНИЛКА» – производстве льняных обоев [105], которые обеспечивают высокий уровень медико-биологических характеристик воздушной среды помещения, постоянство влажно-температурного режима, снижение аллергических реакций, статического электричества и уровня шума. Серые льняные ткани, как ничто иное, подойдут для воплощения этих разработок. Активация их в плазме позволит обеспечить необходимую гидрофильность для нанесения печатного состава, а промывка ткани после фиксации красителя будет способствовать и удалению разрушенной шпихты. Эту же технологию можно рекомендовать и для производства портьерных тканей.

Во-вторых, сочетание плазменной обработки с последующей промывкой в горячей воде может быть рекомендовано для подготовки тканей костюмно-плательного, бельевого ассортимента, для которого необходим высокий уровень гидрофильности и отсутствие каких-либо посторонних химических веществ.

Таким образом, на основании результатов работы можно рекомендовать плазменную обработку или ее сочетание с промывкой как эффективный способ подготовки текстильных материалов. Проведенные нами исследования показали высокую эффективность плазмохимических способов подготовки хлопчатобумажных, хлопколавсановых, льняных материалов различной поверхностной плотности под печать и крашение.



Еще одним несомненным преимуществом плазмохимического способа подготовки серых льняных тканей является сохранение природной окраски льняного волокна. Своеобразная окраска льняных материалов, имеющая оттенки от светло-серого до коричневатого, обусловлена присутствием природных окрашенных веществ и, в первую очередь, лигнина. Цветность же лигнина объясняют наличием в нем хромофорных группировок, основными из которых являются карбонильные группы, двойные связи и различное сочетание этих хромогенов.

Для изучения изменений, происходящих в хромофоре лигнина при проведении расшлихтовки различными режимами, в работах [38, 39] методом абсорбционной УФ-спектроскопии было проведено исследование диоксановых экстрактов лигнина. На рис.4.4 приведены спектральные кривые остаточного лигнина, полученные из экстрактов лигнина с ткани, прошедшей различные варианты подготовки.

Нужно заметить, что изменения в спектре лигнина являются результатом трансформаций, происходящих в хромофорной системе этого окрашенного спутника льна во время предварительных обработок. Сравнительный анализ полученных спектров показывает, что заметные изменения их происходят при жидкостных обработках и, в первую очередь, это проявляется в гипохромном эффекте, т.е. снижении интенсивности поглощения во всем диапазоне длин волн, особенно в области 280 нм. Считается, что эта полоса образована за счет суммарного поглощения бензольных колец лигнина и сопряженных с ним функциональных групп (-ОН, -СНО, -ОСН<sub>3</sub>) [106].

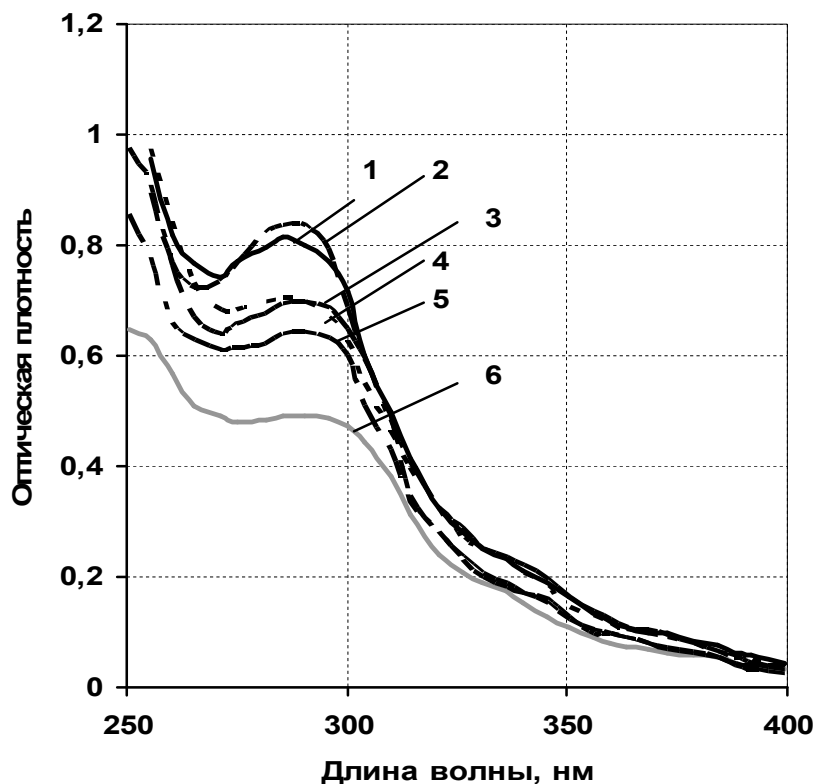


Рис. 4.4. УФ-спектры диоксановых экстрактов лигнина из тканей различного вида подготовки: 1- плазмоактивированная; 2 –суровая; 3 - ферментативная обработка; 4 – плазменная обработка и промывка; 5 – щелочная расшлихтовка; 6 –кислотная расшлихтовка

Поэтому снижение интенсивности поглощения в этой области является следствием частичного удаления лигнина с текстильного материала, вероятно, за счет разрушения его ароматической структуры. Наибольшее удаление лигнина имеет место при кислотной расшлихтовке, биопрепараты при этом оказывают более мягкое воздействие на лигнин.

Кроме гипохромного эффекта в спектре лигнина, экстрагированного с тканей, прошедших щелочную или кислотную расшлихтовку, наблюдается небольшое батохромное смещение максимума поглощения в длинноволновую область, чего не происходит при ферментативной или плазмохимической подготовке.

Судя по всему, небольшой батохромный сдвиг может быть вызван введением в ароматическое кольцо заместителей – доноров или акцепторов электронов, что, не изменяя природы спектральных полос, несколько смещает их в длинноволновую область спектра. Это, в свою очередь, может вызвать и некоторое изменение оттенка ткани.

Обработка суровых льносодержащих тканей в плазме практически не изменяет спектральную кривую, однако сочетание плазменной активации с промывкой приводит к снижению интенсивности поглощения. Это, возможно, объясняется активирующим воздействием плазмы на текстильный материал, в том числе и лигнин, в котором могут происходить изменения, облегчающие перевод его в водорастворимое состояние и извлечение из ткани при последующей промывке. При этом отмечается схожесть спектральных кривых лигнина, экстрагированного с тканей, расшлихтованных с применением энзимов и обработкой в плазме. Поэтому вероятно предположить, что эти виды подготовки имеют мягкое воздействие на цветовые характеристики льняного волокна.

Это предположение подтверждается оценкой цветовых характеристик льняных тканей, полученных измерением на компараторе цвета КЦ-2 и рассчитанных по системе CIE  $a^*b^*$ . Из результатов визуальной оценки, а также данных, приведенных в табл. 4.3, видно, что по цветовому восприятию, т.е. светлоте, насыщенности и цветовому тону ткани, прошедшие плазмохимическую и энзиматическую обработки, практически не отличаются между собой. Они сохраняют неизменным природный серый цвет льняного волокна, в то время как

кислотная и щелочная расшлихтовка сопряжены с пожелтением или побурением ткани соответственно.

Таблица 4.3

Цветовые характеристики ткани в зависимости от способа расшлихтовки

| Способ расшлихтовки | Цветовые характеристики |              |              |                         |         |
|---------------------|-------------------------|--------------|--------------|-------------------------|---------|
|                     | светлота                | насыщенность | цветовой тон | общее цветовое различие | оттенок |
| Энзиматическая      | 74,928                  | 35,638       | 61,751       | 0<br>(эталон)           | -       |
| Плазмохимическая    | 74,454                  | 36,128       | 60,892       | 0,798                   | Нет     |
| Кислотная           | 78,196                  | 39,177       | 61,549       | 4,783                   | Желтый  |
| Щелочная            | 75,588                  | 37,740       | 61,615       | 1,932                   | Бурый   |
| Энзиматическая      | 62,025                  | 30,763       | 62,994       | 0<br>(эталон)           | -       |
| Плазмохимическая    | 61,568                  | 30,770       | 63,186       | 0,468                   | Нет     |
| Кислотная           | 64,326                  | 32,478       | 62,569       | 2,694                   | Желтый  |
| Щелочная            | 63,071                  | 30,645       | 63,869       | 1,826                   | Бурый   |

При этом прочностные свойства плазмоактивированных тканей оказались несколько выше, даже в сравнении с исходной тканью, что также является еще одним аргументом в пользу выбора этого вида подготовки.

Таким образом, приведенные данные позволяют рекомендовать плазмохимическую расшлихтовку как эффективный способ подготовки, не требующий применения химических реагентов для его реализации, обладающий щадящим действием на волокно и обеспечивающий качественное удаление крахмальной шлихты, достижение высокого уровня гидрофильности при сохранении прочностных и цветовых характеристик текстильного материала.

Малооперационная технология подготовки природно-окрашенных льняных тканей включает кратковременную обработку текстильного материала в воздушной плазме тлеющего разряда ( $P = 100 - 130$  Па, плотность тока разряда  $\approx 1,6$  мА/см<sup>2</sup>, время 40-60 с) с последующей промывкой в горячей (70 - 80 °С) воде. Способ обеспечивает высокую степень очистки материалов (до 80 - 90 %) от крахмальной шлихты и сохранение прочностных свойств тканей. Капиллярность достигает 70 -190 мм/ч, что превышает норматив для тканей этого ассортимента. Обладая мягким деструктурирующим действием, не затрагивающим хромофорной структуры лигнина, плазменная обработка не вызывает изменения цветовых характеристик льняных тканей по сравнению с традиционными видами подготовки.

Этот способ подготовки, а именно плазмохимическая расшлихтовка, также может с успехом применяться для тканей специального ассортимента, имеющих повышенную поверхностную плотность, для которых проведение полного цикла подготовки экономически нецелесообразно, поскольку им в дальнейшем будут придаваться гидрофобные свойства или они будут окрашиваться в темные тона, например, сернистыми красителями.

**Отварка.** Назначение операции отварки – удаление из текстильного материала естественных, т.е. сопутствующих природному волокну примесей. Наибольшее количество таковых приходится на целлюлозные материалы хлопок и лен, причем последний содержит примесей до 25 %. К числу природных спутников целлюлозы относятся белковые, пектиновые, воскообразные и зольные вещества, а также лигнин, который входит непосредственно в состав льняного

волокна, а на хлопчатобумажных тканях присутствует в виде механической примеси, так называемой галочки. При отварке удаляется основная часть шлихтующих веществ (если не проводилось предварительной расшлихтовки), а также специальных авиважных препаратов, наносимых на некоторые волокна.

Отварка проводится с применением варочных растворов, композиции которых могут варьироваться в широких пределах, но с обязательным компонентом – щелочью, в качестве которой обычно используют гидроксид натрия.

В исследованиях, посвященных оценке активирующего влияния плазмы на эффективность технологических процессов отделки, отмечается, что заметное влияние плазма оказывает в том случае, когда дальнейшая отделка идет по непрерывной технологии, т.е. осуществляется по схеме: пропитка – запаривание (термообработка) – при необходимости промывка. Это обусловлено тем, что в условиях кратковременного контакта текстильного материала с рабочими растворами, что имеет место в непрерывных процессах, велика роль поверхностного фактора. А ткани, обработанные в плазме и имеющие высокую гидрофильность, лучше смачиваются водными растворами, тем самым повышая качество пропитки.

Оценено влияние предварительной плазменной обработки суровых тканей на качество отварки, проведенной по различным технологическим режимам, отличающимся концентрацией компонентов варочного раствора и временем запаривания. Как можно видеть (см. табл.4.4), любой вариант отварки обеспечивает достижение лучших результатов, если ткань была предварительно активирована плазмой.

Улучшение качества отварки активированных тканей связано с повышенной сорбцией варочного раствора за счет увеличения (в 1,5 – 2 раза) водопоглощения волокнистого материала. С учетом этого была оценена возможность снижения концентрации компонентов в варочном растворе на 35 – 50 %. Установлено, что, несмотря на то, что уменьшение концентрации варочной жидкости и сопровождается снижением капиллярности отваренных тканей, она, тем не менее, остается выше контрольных образцов, на которые этот фактор оказывает большее негативное влияние (см. табл. 4.4).

Таблица 4.4

Капиллярность текстильных материалов, достигаемая при различных режимах отварки

| Ткань, артикул   | Концентрация варочных растворов |      |     |          |     |      |
|------------------|---------------------------------|------|-----|----------|-----|------|
|                  | I режим                         |      |     | II режим |     |      |
|                  | Типовая                         | 65 % | 50% | Типовая  | 65% | 50 % |
| Сорочечная, 1307 |                                 |      |     |          |     |      |
| активированная   | 179                             | 171  | 170 | 208      | 197 | 189  |
| контрольная      | 156                             | 134  | 132 | 180      | 152 | 155  |
| Карелия ,809     |                                 |      |     |          |     |      |
| активированная   | 143                             | 140  | 137 | 175      | 162 | 158  |
| контрольная      | 122                             | 113  | 108 | 145      | 132 | 128  |

Оценивая интенсифицирующую роль плазменной обработки в процессах отварки, можно заключить, что при сохранении концентрационно-временных параметров процесса отварки плазма способствует улучшению технических результатов подготовки. При этом появляется возможность снижения концентрации компонентов в варочных растворах на 30-50 % или сокращения длительности процесса запаривания без ухудшения качественных показателей текстильных материалов.

**Беление.** Основная цель операции – придание высокой и устойчивой белизны. Как правило, операция беления текстильных материалов проводится непосредственно за их отваркой на одном технологическом оборудовании.

Исследовательские работы по выявлению характера влияния плазменной обработки на результаты подготовки текстильных материалов, в том числе и беления в свое время активно велись в ИвНИТИ [61]. В них установлено, что проведение плазменного активирования непосредственно перед белением способствует увеличению степени белизны на 2-5 абс. %.

В исследованиях, проводимых в МГТУ им. Косыгина А.Н, установлено, что предварительная плазменная обработка суровых полубелых льняных тканей повышает их капиллярность в 3 раза и позволяет сократить длительность процесса щелочно-хлоритно-перекисной подготовки без ущерба для гидрофильности и белизны материалов [107].

В работе [108] приводятся данные о влиянии плазмы на белизну тканей, подвергнутых активированию на различных стадиях подготовки. Обработке подвергались суровые ткани, которые затем отваривали и белили, а также отваренные материалы непосредственно перед операцией пропитки белящим раствором. Контрольными образцами, с которыми сравнивались результаты, служили неактивированные материалы, прошедшие стандартный цикл подготовки. Из приведенных в табл. 4.5 данных можно судить о характере влияния плазмы на результаты беления в зависимости от места плазменной обработки в технологическом процессе.



Влияние плазмы на белизну тканей

| Ткань                            | Белизна тканей, % |                     |                      |
|----------------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|
|                                  | Сатин             | Сорочечная,<br>1307 | Сорочечная,<br>82225 |
| Контрольная                      | 82,6              | 82,2                | 80,6                 |
| Активированная<br>в суровье      | 82,7              | 82,4                | 80,7                 |
| Активированная перед<br>белением | 85,8              | 84,6                | 82,9                 |

Как можно видеть, обработка суровых материалов практически не приводит к повышению белизны, в то время как проведение активирования перед белением сопровождается заметным повышением белизны тканей. Однако такой порядок проведения операций разрывает технологический цикл подготовки, и положительный эффект увеличения белизны не может быть компенсирован повышенными материальными затратами, необходимыми для его достижения. Поэтому можно считать, что этот прием технологически неперспективен для традиционных способов беления (следующих за операцией отварки) и может иметь реальную перспективу для совмещенных способов отварки и беления, где дает возможность значительно улучшить технические результаты процесса: повысить степень очистки материалов от шлихты, естественных спутников и придать высокий уровень капиллярности и белизны.

При рассмотрении вариантов использования плазмы в отделочном производстве для интенсификации технологических процессов отделки нельзя обойти вниманием и такие виды разрядов, возбуждаемых в плазменно-растворных системах, как разряды с электролит-

ными электродами, горящие в воздушном промежутке, и разряды, целиком сосредоточенные в объеме жидкости. К первому относится тлеющий разряд, ко второму - диафрагменный. Несмотря на то, что первые упоминания о разрядах подобного рода относятся к концу XIX века, сведения о применимости этих видов разрядов к процессам текстильного производства появились в литературе сравнительно недавно. Общим для плазменно-растворных разрядов является наличие двух источников активных частиц: зона плазмы и поверхностный слой раствора. При этом осуществляется активирование в газовой и жидкой фазе, приводящее к образованию в растворе неравновесных концентраций радикалов  $H^{\bullet}$ ,  $OH^{\bullet}$  и  $O^{\bullet}$ , сольватированных ионов и молекул  $H_2$  [12, 14]. Такой набор активных частиц в зоне плазмы инициирует окислительно-восстановительные процессы и приводит к тому, что при возбуждении этих видов разряда в растворе генерируется  $H_2O_2$  даже в отсутствии окислителей, причем в большей степени это характерно для тлеющего разряда [24,109,100].

Интенсивные исследования плазменно-растворных систем позволяют очертить круг их технологического использования, который применительно к текстильной отрасли, включает такие процессы облагораживания, как беление целлюлозосодержащих тканей. Основным фактором, положенным в основу технологических решений, является делигнификация волокна под действием щелочного раствора. Как следует из данных, полученных в работах [12, 25], водный раствор, активированный плазмой и не содержащий специально вводимых окислительных реагентов, избирательно действует на целлюлозные материалы, разрушая хромофорную структуру лигнина и отбели-

вая ткань. На основании полученных экспериментальных данных авторы говорят о возможности отбеливания льносодержащих материалов указанным методом.

Однако, по нашему мнению, несмотря на привлекательность результатов, полученных при лабораторном исследовании эффективности применения плазменно-растворных систем в процессах беле-ния текстильных материалов, промышленная реализация данных технологий сопряжена с большими трудностями. Это связано с тем, что, во-первых, разряд возбуждается или над поверхностью, или в самом рабочем растворе, а в условиях многотоннажного производства текстильных предприятий объемы рабочих растворов чрезвычайно велики, производство организовано по непрерывной схеме и при создании промышленного оборудования разработчикам придется решать целый комплекс сложных проблем. Во вторых, концентрации генерируемого пероксида водорода невелики ( $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  моль/л) по сравнению с традиционно используемыми. И, наконец, в-третьих, наличие радикалов  $\text{OH}^\bullet$ , димеризация которых и приводит, по мнению исследователей, к накоплению пероксида водорода, вызывает повышенную опасность деструкции волокнистого материала. Поэтому говорить о промышленной реализации технологий с использованием плазменно-растворных систем в текстильной отрасли промышленности пока преждевременно, поскольку предстоит решить еще массу проблем как научного, так и технического характера. Однако перспектива использования этих разрядов для стерилизации растворов и изделий [12], а также очистки сточных вод текстильных предприятий от орга-

нических и неорганических загрязнений [111] представляется весьма заманчивой.

**Мерсеризация.** Мерсеризации подвергаются текстильные материалы из хлопка и довольно редко из льна. Они могут быть изготовлены в виде пряжи, ниток и тканей. Назначение этой операции – придание материалам комплекса улучшенных потребительских и технологических свойств: повышенная гигроскопичность, сорбционная активность, крашиваемость, устойчивый шелковистый блеск, эластичность, повышенная прочность. Появление новых свойств у мерсеризованных материалов обусловлено явлениями химического и физико-химического характера, протекающими в целлюлозном волокне в течение этой операции. Оставляя за рамками этого обзора теорию процесса мерсеризации, отметим лишь, что в результате происходят изменения надмолекулярной и морфологической структуры волокна, осуществляется переход целлюлозы I в целлюлозу II, имеющую более аморфную структуру и, следовательно, более гидрофильную.

Мерсеризация текстильных материалов может проводиться как в суровом виде, отваренном, так и в отбеленном виде. Трудности мерсеризации суровых тканей обусловлены плохой смачиваемостью гидрофобных материалов вязкими мерсеризационными растворами, содержащими до 250 – 300 г/л гидроксида натрия. Мерсеризация отбеленных тканей ухудшает их белизну и, кроме того, требует определенных временных и материальных затрат на сушку тканей. Проведение мерсеризации после отварки разрывает цикл непрерывной технологии беления. Поэтому наиболее целесообразным является мерсе-

ризация суровых тканей с решением проблемы улучшения смачиваемости за счет плазменной обработки суровья.

В работах, посвященных этой проблеме, отмечено, что проведение предварительной плазменной обработки повышает степень мерсеризации текстильного материала и позволяет снизить концентрацию мерсеризационных щелоков [26, 112].

Аналогичные результаты получены в наших работах [108, 113].

Данные табл. 4.6 наглядно демонстрируют технологические возможности и характер влияния стадии плазменной активации на технические результаты процесса мерсеризации, оцениваемые баритовым числом по сорбции гидроксида бария (С) и капиллярностью (К).

Необходимо отметить, что сама по себе плазменная обработка, сообщая тканям высокую капиллярность (76 -198 мм/ч), тем не менее, не повышает сорбционную активность тканей по отношению к гидроксиду бария, поскольку не вызывает структурных трансформаций в целлюлозе. В то же время перестройка структуры (Цел. I → Цел. II), происходящая при мерсеризации суровых тканей, не гарантирует им высокого уровня капиллярности (0 -32 -78 мм/ч). И только сочетание этих двух операций обеспечивает высокий технологический эффект и способствует увеличению обоих показателей процесса. При этом активация мерсеризованных тканей в большей мере, и это понятно, влияет на показатель капиллярности.

В противоположность этому мерсеризация тканей, обработанных в плазме, вызывает значительный рост баритового числа. Это связано с тем, что приобретенная в результате обработки в плазме

гидрофильность облегчает пропитку материалов вязкими мерсеризационными растворами, делает ее быстрой и равномерной по объему полотна, способствует интенсивному набуханию волокна и более эффективному структурному переходу целлюлозы.

Таблица 4.6

Влияние плазменной обработки на качество мерсеризации тканей

| Вид обработки тканей     | Репс<br>85 хл+15 ПА |     | Сорочечная<br>67хл+33 ПЭТФ |     | Сорочечная<br>33хл+67 ПЭТФ |     |
|--------------------------|---------------------|-----|----------------------------|-----|----------------------------|-----|
|                          | ВЧ                  | К   | ВЧ                         | К   | ВЧ                         | К   |
| Суровая                  | 100                 | 0   | 100                        | 0   | 100                        | 0   |
| Активация                | 100±4               | 198 | 98 ±3                      | 128 | 102±4                      | 76  |
| Мерсеризация             | 117±3               | 0   | 120±4                      | 78  | 127±5                      | 32  |
| Мерсеризация + активация | 126±5               | 238 | 130±5                      | 164 | 138±5                      | 118 |
| Активация + мерсеризация | 151±4               | 230 | 140±5                      | 149 | 144±4                      | 103 |

*Примечание: ВЧ – баритовое число, % (для суровых материалов принято за 100 %); К – капиллярность, мм/ч*

Оценивая технологические перспективы использования плазмы при мерсеризации тканей, можно сказать, что мерсеризация активированных материалов является предпочтительной, поскольку такой вариант обработки не прерывает технологический цикл подготовки. Проведение же активации мерсеризованных в суровье тканей неизбежно требует их сушки, которая в производстве не проводится, так как впоследствии ткани подвергаются жидкостным обработкам, таким как отварка и беление, являющимися основными технологическими операциями подготовки целлюлозосодержащих тканей.

### 4.3. Колорирование

Назначение операций колорирования – получение на текстильном материале окрасок и расцветок с заданными колористическими характеристиками (интенсивность, цвет, оттенок) и требуемой устойчивостью в условиях эксплуатации.

Колорирование может осуществляться методом крашения, когда краситель наносится на весь текстильный материал, или методом печати, где нанесение загущенного раствора красителя осуществляется локально. При этом крашению можно подвергать текстильные материалы в виде волокна, ленты, пряжи, ткани и трикотажных изделий, печатанию – ткани, трикотажные и нетканые материалы.

Наибольшее число публикаций в области технологического использования плазмы относится к исследованиям в области крашения текстильных материалов. Причем в большинстве работ отмечено положительное влияние плазмы на накрашиваемость [26, 28, 48, 84], хотя приводятся сведения и о снижении интенсивности получаемых окрасок [49]. Противоречивые на первый взгляд данные являются следствием различий как в условиях плазменной обработки, так и крашения текстильных материалов. Как правило, в имеющихся в литературе публикациях плазменная обработка проводилась непосредственно перед пропиткой ткани рабочими растворами, что и позволяло улучшить технические результаты данной технологической операции на 30 -100 %. Это дает возможность окрашивать плазмоактивированные суровые текстильные материалы без проведения дополнительных операций подготовки.

В ряде работ предлагаются необычные способы крашения текстильных материалов: за счет плазменной активации полиэфирной ткани и дисперсного красителя, сублимирующегося на ней [114], или плазменной вытравки красителя с получением белых или осветленных рисунков в местах воздействия плазмы [115]. Однако несмотря на интересные колористические эффекты, полученные в этих работах, еще рано говорить о практическом их применении, поскольку для этого требуется разработка специального технологического оборудования.

Немаловажное значение приобретает плазменная обработка как инструмент улучшения прочностных показателей окрасок, когда она проводится на заключительной стадии отделки. Наблюдаемое при этом углубление цвета авторы связывают с изменением микрорельефа поверхности и уменьшением коэффициента ее отражения, а повышение прочности окрасок – с «закреплением» красителя в поверхностном слое.

Принципиально новое колористическое оформление текстильных материалов может быть достигнуто при использовании таких плазменных процессов, как плазменная полимеризация летучих металлоорганических соединений, которые формируют на поверхности обрабатываемого материала полимерные пленки различной окраски [116].

Очень перспективным направлением в решении проблемы колорирования материалов является ионно-плазменное (магнетронное) распыление металлов, способных «окрашивать» текстильный материал и одновременно с этим придавать целый ряд необычных свойств.



Плазменная металлизация, наряду с приданием широкой гаммы отличающих металлом окрасок, сообщает текстильным материалам экранную, антистатические, электропроводящие свойства. Широкомасштабные исследования в этом направлении проводятся группой ученых, возглавляемой Горбергом Б.Л. [116, 117]. Ими созданы промышленные установки и выпущены опытные партии материалов, которые, учитывая специфику придаваемых свойств, могут быть востребованы в различных областях науки и техники.

Отмеченный факт максимального влияния плазмы на суровые ткани может быть целенаправленно использован в процессах колорирования материалов. Крашение в суровье чаще всего проводится с применением сернистых красителей для тканей, к которым не предъявляются высоких требований к колористическим показателям. Проведенное в условиях АО «Егорьевский ХБК» крашение плазмоактивированных тканей повышенной плотности (Палатка, Диагональ, Авизент, Молескин, Саржа) сернистыми красителями по непрерывной технологии и оценка технических результатов крашения в ЦЗЛ комбината показали, что интенсивность полученных окрасок на 1-2 балла выше по сравнению с контрольными образцами. Отмечено также, что пропитка активированной ткани красильным раствором проходит практически мгновенно по поверхности и глубине текстильного полотна [118]. Подобные эффекты также наблюдались в работах [26, 45, 58].

Ассортимент технических и специальных материалов постоянно расширяется. Для некоторых из них проведение операций подготовки с целью гидрофилизации перед крашением экономически невыгодно, поскольку в дальнейшем этим тканям придается гидрофоб-

ная, грязе- и маслоотталкивающая отделка. Именно для таких материалов плазменная обработка позволит сократить расходы на проведение операций подготовки и обеспечить интенсивную и ровную окраску, чего трудно достичь на тканях высокой поверхностной плотности. Сочетание плазменной обработки с промывкой ткани повышает интенсивность и прочностные показатели окрасок. В табл. 4.7 представлены результаты исследования процесса крашения хлопчатобумажных и хлопкополиэфирных тканей активными (Сатин) и смесью активных и дисперсных красителей (Сорочечные арт.1307 и арт.82225) в фиолетовый и синий цвет.

Здесь четко прослеживается та же тенденция: максимальное влияние плазма оказывает на суровые ткани, повышая их накрашиваемость в 1,3 -1,9 раз, при промывке активированных тканей ее действие снижается (1,05 -1,35) и практически не прослеживается при крашении отбеленных материалов.

Причиной такого влияния, на наш взгляд, является невысокая устойчивость эффекта плазменной обработки к нагреванию и в большей степени - запариванию, т.е. тем факторам, которые имеют место практически на любой стадии технологического процесса отделочного производства. Вместе с тем довольно хорошая устойчивость эффекта к промывке, которая для суровых тканей еще более повышает капиллярность, может быть положена в основу разработки эффективного метода подготовки тканей под печать, позволяющего заменить традиционные виды подготовки.

Таблица 4.7

## Влияние плазмы и способа подготовки на крашиваемость тканей

| Ткани,<br>артикул   | Интенсивность окраски тканей (K/S) |        |          |        |            |        |
|---|------------------------------------|--------|----------|--------|------------|--------|
|   | суровые                            |        | промытые |        | отбеленные |        |
|   | контр.                             | актив. | контр.   | актив. | контр.     | актив. |
| Фиолетовый цвет (дисперсный фиолетовый К, активный фиолетовый 4К) |                                    |        |          |        |            |        |
| 1307  | 4,0                                | 6,6    | 6,7      | 7,1    | 9,4        | 9,8    |
| 82225   | 6,8                                | 8,6    | 8,3      | 11,2   | 11,8       | 11,8   |
| Сатин   | 3,8                                | 7,1    | 7,6      | 8,2    | 11,5       | 11,6   |
| Синий цвет (дисперсный синий 2, остазин синий)                    |                                    |        |          |        |            |        |
| 1307  | 3,6                                | 6,9    | 7,2      | 9,1    | 12,6       | 12,6   |
| 82225   | 4,5                                | 6,5    | 5,8      | 7,0    | 7,4        | 7,6    |
| Сатин   | 3,4                                | 6,7    | 6,8      | 7,4    | 8,9        | 9,1    |

Оценивая влияние плазменной активации суровых материалов на результаты последующего (после беления этих тканей) крашения, и отмечая нивелирование эффекта, тем не менее, нельзя не сказать о положительном плазменном воздействии на крашиваемость тканей, когда обработка в газовом разряде проводится непосредственно перед крашением. Такое построение процесса не нарушает технологического цикла в отделочном производстве и будет наиболее целесообразным при крашении тканей из химических волокон, поскольку именно для них наблюдаются максимальные изменения во времени смачивания и  $\cos \theta$ , т. е. тех показателях, которые определяют эффективность пропитки тканей гидрофильными жидкостями.

Как показали наши исследования (см. табл. 4.8), при периодическом способе крашения практически не замечено изменений в крашиваемости, поскольку процесс ведется в течение длительного

времени, когда работает не поверхностный, а объемный фактор волокна.

Крашение тканей по непрерывной технологии с фиксацией дисперсных красителей горячим воздухом показало, что активированные в плазме ткани имеют лучший технический результат, причем эффект напрямую связан с уровнем гидрофилизации поверхности тканей.

Таблица 4.8

Влияние плазменной обработки и способа крашения на интенсивность окрасок (K/S) тканей, окрашенных красителем дисперсным рубиновым

| Ткани, состав     | Непрерывный |                | Периодический |                |
|-------------------|-------------|----------------|---------------|----------------|
|                   | Исходная    | Активированная | Исходная      | Активированная |
| Домино, ТАЦ       | 22,2        | 24,9           | 26,8          | 27,1           |
| Скайдре, ТАЦ+ПЭТФ | 42,7        | 49,5           | 37,5          | 38,8           |
| Бенефис, ПА+ПЭТФ  | 37,0        | 40,8           | 31,3          | 32,2           |
| Надежда, ПЭТФ     | 18,2        | 18,4           | 6,9           | 6,9            |
| Капрон, ПА        | 18,9        | 21,9           | 19,7          | 19,9           |
| Дангуоле, ТАЦ     | 37,5        | 37,5           | 44,5          | 44,9           |

Так, для полиэфирной ткани Надежда и триацетатной Дангуоле, изготовленных из текстурированных нитей и мало изменяющих смачиваемость (с 2- 4 до 1 с) увеличение интенсивности окрасок (K/S) не превышает 2-3 %, в то время как для гидрофобных смесовых материалов интенсивность возрастает на 11 – 15 %. Увеличение интенсивности окраски активированных тканей является следствием интенсификации пропитки за счет модификации поверхности волокна. Улучшение качества пропитки, установленное практически во всех работах, посвященных исследованию этого явления, находится в пропорциональной зависимости с улучшением технических результатов практически любого технологического процесса, в том числе и

крашения. На основании этого можно предположить, что плазменная обработка, вызывая изменения лишь поверхностного слоя полимера, приводит к тому, что большая часть красителя фиксируется в нем, что и проявляется в кажущемся увеличении интенсивности окрасок. Однако результаты оценки степени пропитки и определения содержания красителя на волокне (см. табл. 4.9), находящиеся в хорошем соответствии с оценкой интенсивности окрасок (K/S), свидетельствуют о том, что распределение красителя по сечению волокна не отличается от контрольных образцов текстильных материалов.

Таблица 4.9

Концентрация красителя на волокне (г/кг) при крашении непрерывным способом

| Ткани    | Дисперсный рубиновый |                | Дисперсный синий |                |
|----------|----------------------|----------------|------------------|----------------|
|          | Контрольная          | Активированная | Контрольная      | Активированная |
| Домино   | 13,4                 | 14,1           | 9,4              | 9,8            |
| Надежда  | 14,5                 | 14,6           | 14,6             | 14,8           |
| Дангуоле | 8,4                  | 8,4            | 15,9             | 16,0           |
| Капрон   | 11,3                 | 13,1           | 13,4             | 15,7           |
| Скайдре  | 16,4                 | 18,2           | 18,3             | 19,9           |
| Бенефис  | 10,3                 | 12,4           | 31,3             | 32,2           |

По-видимому, лучшая сорбция красильного раствора на стадии пропитки, а следовательно, и повышенное содержание красителя, создают большой градиент концентраций красителя и являются движущей силой его диффузии в полимерном субстрате.

Аналогично процессам крашения с помощью плазменного воздействия можно интенсифицировать и печатание текстильных материалов, поскольку при печати время контакта материала с краской ограничено.

Как известно из производственной практики, большинство тканей, идущих под печать, требуют даже большей, по сравнению с крашением капиллярности (140/180 мм/ч), которая достигается при их подготовке, включающей мерсеризацию, отварку, беление. Однако для некоторого ассортимента текстильных материалов нет необходимости проведения длительной подготовки, в ряде случаев ограничиваются только операций расшлихтовки. Для таких материалов, например, для тканей специального назначения, а также для портьерных, мебельных и др., изготовленных с вложением природного льняного волокна и имеющих серый цвет, применение плазменной обработки или ее сочетание с промывкой в воде, явилось бы хорошим технологическим решением.

Результаты сравнительной оценки качества печати ткани арт. 062412 (лен : хлопок : ПЭТФ 50:40:10) с естественной окраской льняного волокна, прошедшей кислотную расшлихтовку и плазмохимическую подготовку свидетельствуют о целесообразности плазмохимической подготовки тканей.

Как можно видеть из данных, приведенных в табл. 4.10, независимо от класса используемого при печати красителя (кубовые, активные, пигменты) наблюдается значительное увеличение интенсивности расцветок.

При этом отмечают и более равномерное распределение печатной краски по поверхности полотна, отсутствие «неспокойной» печати и облегчение промывки напечатанных тканей.

Проведение плазменной активации для интенсификации пропитки подготовленных тканей красильным раствором или перед на-

несением печатного состава способствует улучшению колористических и прочностных показателей окрасок и расцветок и может быть использовано в колорировании тканей повышенной поверхностной плотности или с большим вложением гидрофобных волокон.

Таблица 4.10

Интенсивность расцветок (K/S) льняной ткани, напечатанной красителями различных классов

| Краситель               | Способ подготовки      |                                 |
|-------------------------|------------------------|---------------------------------|
|                         | кислотная расшлихтовка | плазменная обработка и промывка |
| Кубовый ярко-зеленый СП | 70,4                   | 99,0                            |
| Кубовый синий           | 6,9                    | 7,5                             |
| Процион алый            | 20,3                   | 25,9                            |
| Активный голубой КХ     | 10,1                   | 16,9                            |
| Пигмент зеленый ТП      | 99,0                   | 124,0                           |
| Пигмент алый 2СТП       | 9,4                    | 12,9                            |

Интересным с точки зрения практического использования плазмы является возможность художественной росписи изначально гидрофобных текстильных материалов, таких как холщовые или суровые льняные неотбеленные материалы. Плохо впитывающие влагу они практически непригодны для колорирования в суровом виде. Вместе с тем природная бактерицидность и естественная окраска льняного волокна, которая может изменяться от серебристо-серой до темно-коричневой, открывают большие возможности их использования для создания художественных изделий и оформления интерьера [119, 120]. Активирование в плазме и роспись или колорирование методом окислительной вытравной печати обеспечивают получение рисунков

различной тональности, выгодно контрастирующих с исходным фоном ткани.

#### **4.4. Заключительная отделка**

Заключительная отделка текстильных материалов – это последняя технологическая стадия их химической обработки, представляющая собой совокупность процессов отделки, улучшающих потребительские свойства. Различают заключительную отделку общего и специального назначения. Основной целью отделки общего назначения является улучшение имеющихся свойств ткани, например, нестираемости, безусадочности, износостойкости, наполненности, мягкого грифа и т.п.

В задачу отделки специального назначения входит придание новых специальных свойств: гидрофильности или гидрофобности, олеофобных, антисептических, грязеотталкивающих свойств, огнестойкости и др.

Любой технологический процесс заключительной отделки включает операцию нанесения аппрета и его фиксации на материале. В состав аппретов входят отделочные препараты, придающие требуемый эффект, и необходимые добавки, усиливающие действие препаратов или улучшающие технические результаты отделки.

Говоря о технологическом использовании плазмы в текстильном отделочном производстве нужно отметить, что обработку в плазме можно рекомендовать как самостоятельную операцию заключительной отделки. Особенно актуальной она будет для того ассортимента тканей, которым необходимо придать комплекс улучшенных потре-



бительских свойств, включающих, в первую очередь, гидрофильность (быструю смачиваемость, высокое влагопоглощение), бактерицидность, грязеудаляемость, повышенную прочность. Это касается тканей и изделий детского, бельевого ассортимента, соприкасающихся с кожей человека, а также материалов, подвергающихся частым стиркам, таким как столовое белье.

Как показано в главе 3, обработка в плазме позволяет комплексно модифицировать свойства текстильных материалов. Эффект обработки и направленность изменения свойств определяется природой волокнистого материала и условиями активации (тип и ток разряда, вид и давление плазмообразующего газа, время обработки). Поэтому, грамотно подходя к выбору объектов и методов обработки, можно придать или улучшить ряд необходимых свойств, не прибегая к использованию химических препаратов.

Вместе с тем, разнообразие процессов заключительной отделки, высокие требования к качеству продукции, позволяют рекомендовать использование плазмы как для интенсификации технологических процессов, так и для придания качественно новых характеристик отделанным тканям.

Интенсифицирующее действие плазмы, как уже неоднократно отмечалось выше, прежде всего, связано с возрастанием поверхностной энергии, обеспечивающей лучшую смачиваемость текстильных полотен аппретирующими составами.

В связи с этим большие перспективы сулит применение плазмохимических технологий в процессах заключительной отделки, когда аппретирующие составы наносятся на текстильный материал мето-

дом маломодульной пропитки, т.е. с использованием гравированного вала [121]. Этот способ позволяет получать небольшие значения влажности ткани (30-40 %) и за счет этого значительно экономить энергию на последующую сушку. В настоящих условиях, когда стоимость энергоносителей велика, такие технологии приобретают большую значимость. Однако при отделке тяжелых низкокапиллярных материалов, например тканей специального назначения, возникают определенные трудности, связанные с плохой сорбцией аппрета в условиях кратковременного контакта гравированного вала с поверхностью тканей. Решить проблему пропитки можно различными путями: предварительно пропитать материал раствором ПАВ, активировать высокотемпературным прогревом или обработкой насыщенным водяным паром. Но первый вариант не пригоден из-за высокого пенообразования, второй – из-за возможности потери аппретами стабильности, третий – не применим для тканей, содержащих химические волокна. Таким образом, ни один из них не обладает универсальностью. И только активация плазмой, приводящая к гидрофилизации поверхности, обеспечивает качественную пропитку даже для суровых материалов повышенной поверхностной плотности (см. табл. 4.11).

Авторами отмечается, что эффект от плазменной активации определяется и структурными характеристиками текстильных материалов, в большей степени их поверхностной плотностью, поскольку устройство для пропитки с помощью гравированного и ракельного валов дозирует пропитывающий состав независимо от свойств объекта пропитки, т.е. гравированный вал несет на своей поверхности

вполне определенное количество аппрета. Отсюда очевидны преимущества сочетания подготовки ткани плазмой (высокая гидрофильность) с регулированием дозирования состава, что дает возможность получать и поддерживать строго заданную технологическую влажность.

Таблица 4.11

Влияние плазменной обработки на капиллярность и эффективность сорбции аппрета при маломодульной пропитке тканей

| Ткань, артикул         | Состав            | Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup> | Капиллярность, мм/ч |         | Влажность, % |        |
|------------------------|-------------------|---|---------------------|---------|--------------|--------|
|                        |                   |   | Контр.              | Актив.. | Контр.       | Актив. |
| Юнга, 3579             | Хлопок            | 450                                       | 0                   | 100     | 8,3          | 26,5   |
| Балтика, 3471          | Хл.:ПЭТФ<br>75:25 | 270                                       | 10                  | 170     | 7,7          | 36,5   |
| Дозор, 3179<br>суровая | Хл.:ПЭТФ<br>67:33 | 285                                       | 0                   | 110     | 9,4          | 36,1   |
| Костюмная,<br>суровая  | Лен               | 240                                       | 22                  | 105     | 4,3          | 33,8   |
| Жизель,<br>52287       | ПЭТФ              | 144                                       | 0                   | 125     | 2,3          | 52,1   |

Возможность придания качественно новых характеристик отделанным тканям рассмотрим на примере противозагрязняемой отделки, которой подвергаются, например, шерстьсодержащие ткани, окрашенные в светлые тона, а также материалы длительного срока службы, которым не рекомендуются стирки.

Известно, что препараты, используемые в этой отделке, вместе с эффектом грязеотталкивания придают текстильному материалу гидрофобный характер, что неприемлемо для тканей костюмно-плательного ассортимента, поскольку ухудшает гигиенические свойства изделий. Проведение предварительной обработки в плазме, спо-

способствует повышению эффекта отделки (см. рис. 4.5) за счет улучшения качества пропитки. Однако высокая сорбция гидрофобного препарата еще в большей степени гидрофобизирует ткань.

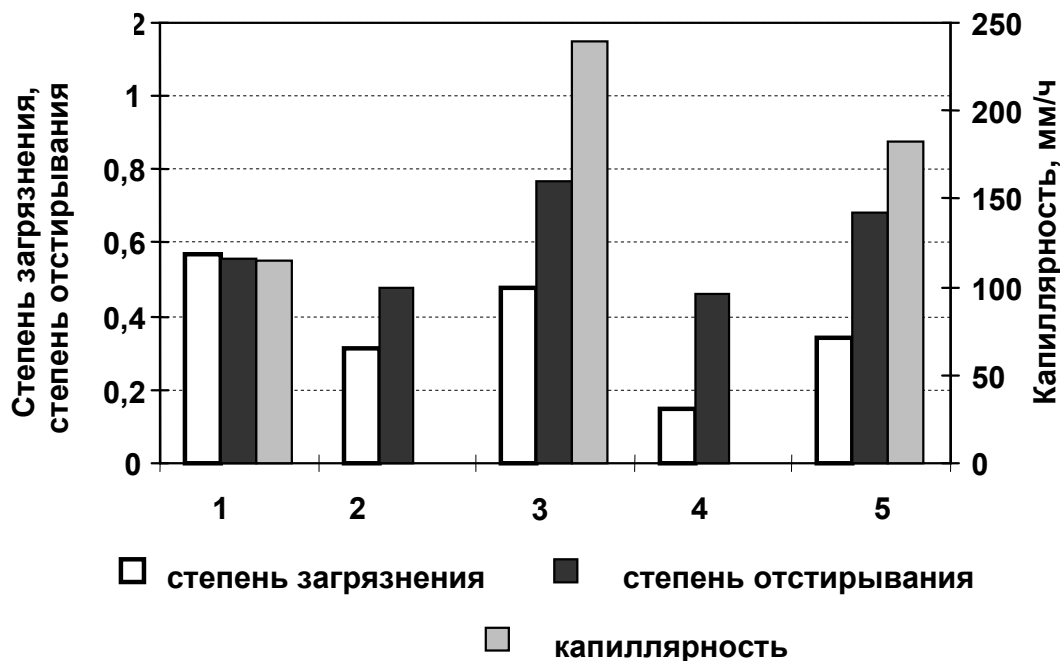


Рис. 4.5 . Влияние плазменной обработки на противозагрязняемые и гидрофильные свойства камвольной ткани

Решением проблемы для такого ассортимента материалов является проведение плазменной обработки после аппретирования тканей, на последней стадии заключительной отделки. Такая последовательность операций, наряду с приданием грязеотталкивания, позволит сохранить гидрофильные свойства тканей, что обеспечит гигиеничность изготовленным из них изделиям и повышенную устойчивость эффекта отделки к бытовым стиркам и химическим чисткам.

Приведенные на рис. 4.5 результаты грязеотталкивающей отделки белой камвольной ткани Костюмная препаратом АМСР-3 свидетельствуют о том, что некоторое снижение эффекта (возрастание степени

загрязняемости), наблюдаемое при этом, окупается гораздо лучшей отстирываемостью этих загрязнений.

С другой стороны, анализируя аналогичное влияние плазмы на качество отделки для ткани Шипка, изготовленной из окрашенных волокон (вискоза, шерсть и ПЭТФ) и идущей на пошив верхней одежды, можно прийти к иным выводам. Поскольку ткани, принадлежащие к этой группе (плащевые, курточные, спец. назначения), не соприкасаются с телом человека и не подвергаются частым стиркам, то в этом случае целесообразней проводить аппретирование активированных материалов. Такая технология позволит придавать высокий уровень противозагрязняемых и водоотталкивающих характеристик, требуемых для этого вида текстильных материалов.

Аналогичные закономерности выявлены и в процессах мало-сминаемой отделки. Так, использование плазмы перед аппретированием, приводит к усугублению негативного действия отделочных препаратов, вызывающих большие потери прочности тканей. А обработка уже отделанных материалов улучшает их гидрофильность и, что особенно важно, устойчивость приданных эффектов к стиркам. Последнее обстоятельство может быть вызвано тем, что, воздействуя одновременно на волокнистый материал и отделочный препарат, плазма тем самым способствует его прочному закреплению на ткани.

Однако следует сказать, что построение плазмохимической технологии заключительной отделки по схеме обработка в плазме - аппретирование имеет предпочтение в большинстве случаев.

В настоящее время обновляется и расширяется ассортимент тканей специального назначения, которые должны удовлетворять це-

лomu ряду специфических требований. Например, ткани мебельного ассортимента должны быть устойчивы к загрязнениям и не горючи. Тентовые ткани и материалы, используемые в условиях повышенной влажности, должны быть водоупорны и иметь устойчивость к действию микроорганизмов. Как правило, такие ткани имеют большую поверхностную плотность, что затрудняет нанесение на них аппретов и препятствует их равномерному распределению по сечению ткани. Поэтому проведение предварительной активации, способствующей эффективной и быстрой пропитке, позволяет решить проблему аппретирования. При этом количество сорбированного аппрета, а следовательно, и его концентрация в материале значительно возрастают, что положительно сказывается на технических результатах отделки, т.е. на уровне модификации свойств текстильных материалов.

Таким образом, выбор места стадии плазменной обработки в технологии заключительной отделки должен определяться с учетом требований, обусловленных назначением текстильного материала. Анализ результатов оценки влияния плазмы на эффективность и устойчивость эффекта заключительной отделки позволяет сделать вывод о том, что наилучшим с точки зрения уровня достигаемых свойств является вариант, предусматривающий аппретирование предварительно активированных тканей.

Плазменная обработка аппретированных тканей при обеспечении хорошего уровня эффекта отделки позволяет сохранить гидрофильные свойства и сообщает текстильным материалам повышенную устойчивость эффекта к бытовым стиркам и химическим чисткам.

Другим путем решения проблемы модификации свойств текстильного материала как альтернативы традиционной стадии заключительной отделки является использование полимеризующего действия плазмы. Проводить плазменную полимеризацию можно двумя способами.

1. Плазменная полимеризация. Для этого в состав газовой среды (чаще всего инертных газов), в которой возбуждается разряд, вводят органические соединения, способные полимеризоваться и «оседать» на материале. В этом случае образуется большое число поперечных связей и возникает скрепление с обрабатываемым материалом, приводящее к хорошему покрытию в виде тончайшей прочной пленки.

Механизм такой полимеризации отличен от традиционной химической полимеризации и зависит от условий возбуждения разряда.

Для пленок, полученных полимеризацией в плазме, характерен ряд свойств, ценных с прикладной точки зрения: наличие аморфной стеклообразной структуры; высокая сплошность, отсутствие микропор и трещин; высокая адгезия к различным материалам, сочетающаяся с высокой эластичностью; химическая стойкость к органическим растворителям; повышенная термостойкость и т.п. [122].

Особенностью плазменной полимеризации является то, что полимерные пленки могут быть получены из веществ, не способных полимеризоваться в обычных условиях.

Так, одной из первых работ в области модификации текстильных материалов методом плазменной полимеризации были исследования Бирна Г. и Брауна К [123], изучавших полимеризацию мономе-

ров акриловой кислоты, аллилового спирта, фторвинила, тетрафторэтилена и изменение свойств текстильных материалов.

В более поздних работах для этих целей использовались различные по природе вещества, полимеризация которых в плазме позволяет придавать несвойственные материалу характеристики – гидрофобные свойства целлюлозным материалам, антистатические – тканям из химических волокон.

Следует, однако, отметить, что деструктурирующее действие плазмы на исходное органическое вещество приводит к тому, что элементный состав образующегося покрытия может в значительной степени отличаться от исходного вещества, что затрудняет прогнозирование получаемого эффекта.

2. Полимеризация, индуцированная плазмой, или плазмоиницированная прививочная сополимеризация. Сущность этого способа состоит в том, что предназначенный для обработки текстильный материал предварительно активируется в плазме инертного газа, а свободные радикалы, образованные на его поверхности, инициируют полимеризацию мономера или органического вещества, вводимого в газовую среду после прекращения действия разряда. При этом лучшие результаты модификации свойств получают при снижении временных интервалов между действием разряда и напуском паров мономера, что обусловлено ограниченным временем жизни свободных радикалов [124].

Однако модифицирование потребительских свойств текстильных материалов методом плазменной полимеризации пока еще не вышло за рамки лабораторных испытаний. Одной из проблем, возни-



кающей при этом, является осаждение пленки не только на обрабатываемом материале, но и на всех внутренних поверхностях плазмотрона, что вызывает необходимость частой очистки плазменного оборудования. Другой проблемой, возникающей при использовании в качестве мономеров веществ, содержащих фтор и хлор, является образование токсичных продуктов, которые необходимо утилизировать [125].

Разновидностью плазмоиницированной прививочной полимеризации является способ прививки, когда пропитку ткани мономером проводят после или перед воздействием плазмы [28], хотя ряд авторов относят такой прием к методу плазменной полимеризации, поскольку и текстильный материал, и мономер на его поверхности испытывают непосредственное воздействие газового разряда. Эти методы, хотя и характеризуются меньшей эффективностью, тем не менее, обладают несомненным преимуществом, т.к. являются технологически более простыми и удобными.

Таким образом, оценивая роль плазмы в химико-технологических процессах отделочного производства текстильной отрасли, можно констатировать, что плазма является мощным экологически безопасным инструментом модификации свойств текстильных материалов, определяющих их потребительские и технологические характеристики. Вместе с тем ткани как объект плазменного воздействия не являются инертным участником процесса, поскольку их характеристики во многом определяют эффективность и направленность в изменении свойств.

Применение плазмы в отделке текстиля позволяет облегчить пропитку, интенсифицировать технологические процессы, эффективность которых определяется состоянием поверхности материала, и получить качественно новые показатели отделки, чего невозможно достичь традиционными способами.

В то же время, говоря о месте и роли плазменной обработки в многостадийном процессе отделки тканей, необходимо отметить, что они определяются теми технологическими задачами и требуемым качеством, которые предъявляются и к производству в целом, и к текстильному материалу, в частности.

#### **4.5. Другие возможности использования плазменных технологий в легкой промышленности**

Высокая эффективность воздействия газового разряда на поверхность обрабатываемого материала, его деструктирующее действие, оказываемое на вещества, находящиеся на поверхности, возможность комплексной модификации свойств вызывают интерес не только текстильщиков, но и представителей других отраслей легкой промышленности, где этот вид обработки может быть технологически востребован. К таковым областям, проявляющим обоснованный интерес к низкотемпературной плазме, относятся меховая и кожевенная промышленность.

Особенности строения исходного сырья для производства кожи и меха, в качестве которого используются шкуры животных, их сложный химический состав, основой которого являются белки, делают процесс производства кожевенных и меховых изделий много-

стадийным и длительным. Он предполагает использование на технологические нужды большого количества воды, красителей, химических препаратов, в том числе солей хрома.

С целью повышения качества материалов и интенсификации процессов производства кожи и меха проводятся исследования и разработаны эффективные технологии, предполагающие применение плазменного воздействия на различных стадиях их производства.

Активные работы в этом направлении проводятся в Казанском государственном технологическом институте научной группой, руководимой проф. Абдуллиным И.Ш. [126]. Авторами разработаны теоретические основы плазменной обработки натуральных капиллярно-пористых тел, выявлен характер влияния параметров газового разряда на конечный результат.

Проведением комплексных исследований изменений, происходящих в коллагене, являющимся основным белком кожного покрова, установлено, что в результате действия газового разряда происходят изменения химического состава. Образуются новые свободные группы кислотного и основного характера (карбоксильные и аминные) за счет разрыва части водородных связей. Обработка в плазме сопровождается удалением жировых веществ (до 12 %), увеличением показателя «выплавляемости желатина». Под действием плазмы происходит структурная модификация кожи (упорядочивание аморфной фазы коллагена) и морфологические изменения поверхности за счет ее разрыхления.

Обработка меха также сопровождается набуханием поверхности и небольшим раскрытием чешуек кутикулы волоса.

Совокупность изменений, происходящих в коже и мехе, приводит к повышению пористости (на 25-30 %), прочности, жесткости, теплостойкости и светостойкости. Как технологический эффект это проявляется в увеличении смачиваемости и водопоглощения (в 2 раза) и положительно сказывается на окрашиваемости изделий.

При этом появляется возможность интенсификации технологических процессов производства: отмочки в 5-6 раз, золения в 1,5 раза, обеззоливания в 6-7 раз, пикеливания в 2 раза. Технологический процесс выделки кожи становится более экологически безопасным, так как сокращается применение кислот и щелочей, повышается сортность кожи за счет повышения ее однородности и эластичности, улучшается качество покрывного крашения [126].

С другой стороны увеличение адгезии и снижение усадки модифицированных материалов может быть целенаправленно использовано в производстве обуви в операциях сборки методом клеевого крепления. Применение плазмы в этом процессе позволяет снизить трудоемкость, в 1,5 – 2 раза повысить прочность клеевого соединения, а следовательно, и срок службы изделия.

Многоплановость изменений, происходящих в коллагене кожи, сулит перспективы использования плазмы и в процессах дубления. Известно, что в качестве эффективного препарата для этих целей до сих пор используют соли хрома, однако традиционные технологии не в состоянии обеспечить допустимые показатели по содержанию солей хрома в готовых изделиях и их ПДК в сточных водах [127]. Автором показано, что обработка кожевой ткани в низкотемпературной плазме позволяет интенсифицировать жидкостные процессы вследст-

вие ускорения диффузии и активации функциональных центров коллагена по отношению к рабочим растворам. Кроме того, плазменная обработка способствует конформационным перестройкам полипептидных цепей, снимая стерические ограничения в прохождении возможных реакций, что особенно важно в условиях взаимодействия высокомолекулярных соединений [128]. В совокупности оба эти фактора направлены на повышение степени структурирования коллагеновых волокон кожевенной ткани в процессах ее бесхромового дублирования с применением препарата УГ на основе неизоционатных гидроксилсодержащих уретанов. Использование плазмохимической бесхромовой технологии дублирования позволяет получать полуфабрикат с улучшенным комплексом характеристик и в существенной мере решить экологические проблемы мехового производства [129].

Говоря об экологических аспектах технологических процессов производства текстильных, меховых и кожевенных материалов, нельзя не отметить возможности использования плазмы для обезвреживания сточных вод этих производств. Разнообразие используемых химических препаратов и красителей приводит к тому, что состав сточных вод предприятий колеблется в очень широких пределах в зависимости от ассортимента выпускаемой продукции, применяемых технологий и парка оборудования. В сточные воды попадают продукты деструкции обрабатываемого материала и вещества, используемые в технологических процессах, в том числе восстановители, красители различных классов, поверхностно-активные вещества, формальдегид и др. Все это негативно сказывается на экологии, приводит к ухудше-

нию обстановки в регионах, имеющих текстильные и кожевенные предприятия.

Одним из перспективных путей решения экологических проблем является применение плазмохимических методов как для интенсификации производственных процессов с целью снижения потребления химических препаратов, так и для очистки производственных и сточных вод, водоподготовки, обеззараживания твердых и жидких токсичных отходов [111, 115]. Наиболее пригодной для этих целей является плазма поверхностно-барьерного разряда, возбуждаемая при атмосферном давлении [15].

Этот вид разряда занимает особое место, поскольку возникает в узком (1-5 мм) межэлектродном промежутке, разделенном диэлектрическими пластинами – барьерами, от источника переменного тока промышленной или высокой частоты при давлениях близких или несколько выше атмосферного. Вследствие своей специфичности барьерный разряд состоит из большого числа микроскопических частичных разрядов, пронизывающих заполненный газом зазор между барьерами и представляющих собой искровые разряды малой мощности. Основным преимуществом барьерного разряда перед тлеющим является сравнительно несложное аппаратное оформление, отсутствие средств создания и поддержания разрежения, возможность автоматизации и организации процесса по непрерывной технологии.

Недостатками, сдерживающими его широкое применение в технологии отделки тканей, являются недостаточно высокая эффективность обработки и выделение озона в рабочую зону. Однако с точки зрения использования плазмы барьерного разряда для обезврежива-

ния отходов текстильного производства этот недостаток превращается в достоинство. Обладая высокой окислительной активностью, этот разряд способен обесцвечивать красители [115] и окислять токсические органические вещества, тем самым, обеззараживая их [130].

## **5. ДИСПЕРСНО – АРМИРОВАННЫЕ БЕТОНЫ**

Получение высокоэффективных теплоизоляционных материалов приобретает в настоящее время все большее значение. 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 счет дешевых отходов хлопковых, шерстяных и синтетических волокон.

Дисперсное армирование предполагает направленную или произвольную ориентацию волокон в объеме бетона. Направленная ориентация реализуется, как правило, при использовании непрерывных нитей или тканей. Произвольная ориентация проводится короткими волокнами. Классификация дисперсно-армированных бетонов по видам заполнителей и способам армирования приведена на рис. 5.1.





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 во многом обуславливается силами трения [3, 131]. Это определяет ассортимент используемых армирующих волокон и 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. Плазменная технология используется в текстильной и химической промышленности, но для строительной отрасли она является нетрадиционной.

Для достижения максимального эффекта модификации армирующих волокон фибробетонов разряд должен отвечать следующим требованиям:

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

## **5.1. Материалы, используемые для производства фибробетонов, и их влияние на свойства строительного композита**

Производство дисперсно-армированных бетонов осуществляется на основе различного вида минеральных вяжущих. В настоящее время используется портландцемент, глиноземистый цемент, гипсовые вяжущие [132-134].

Растворы портландцементов имеют щелочную среду ( $\text{pH}=12$  и более). Эта среда влияет на армирующие волокна. Продукты гидратации предохраняют от коррозии металлическую арматуру, но оказываются агрессивными по отношению к минеральным и органическим волокнам. В качестве продуктов гидратации цемента образуются гидросиликаты и гидроксид кальция, которые и определяют свойства цементного камня. Гидроксид кальция в случае, например фибробетона, армированного стеклянными волокнами, взаимодействует с компонентами стекла. Происходит коррозионное разрушение стеклянного волокна из-за выщелачивания и разрушения их кремнекислородного каркаса.

При использовании портландцементов для дисперсно-армированных бетонов важное значение имеет соотношение между фазами алита ( $3\text{CaO SiO}_2$ ) и белита ( $2\text{CaO SiO}_2$ ) в цементном вяжущем. Снижение алитовой и повышение количества белитовой фазы уменьшает интенсивность воздействия щелочной среды цемента по отношению к стеклянным волокнам. Исследования по разработке составов белитовых портландцементов для стеклоармированных композиций были выполнены под руководством А.А. Пащенко и В.П.

Сербина [135]. Такой цемент получали из сырьевой смеси на основе известняково-базальтовых горных пород. Перспективным также оказался специальный состав сульфатированного портландцемента, в котором отсутствовали традиционные клинкерные минералы, а основными минералами являлись сульфатосиликат кальция, сульфоалюминат кальция и белит. Значение рН такого цемента составило 9,8-10, что значительно ниже, чем у стандартного портландцемента.

Глиноземистый цемент реже применяется в строительстве, чем портландцемент. Однако глиноземистые цементы обладают многими ценными свойствами [136]. Основное преимущество – это быстрый рост прочности в процессе твердения. Бетоны на глиноземистом цементе более плотны и водонепроницаемы, стойки к агрессивным средам, более инертны ко всем видам минеральных волокон. Глиноземистый цемент в основном состоит из аллюминатов кальция, среди которых определяющим свойством вяжущего является четырехкальциевый аллюминат. Его содержание в глиноземистом цементе составляет 50-60%. При получении дисперсно-армированных композиций на таком цементе необходимо учесть, что прочность бетона при определенных условиях может повышаться или заметно снижаться. Большое значение имеют температурные условия.

Стальная арматура в гипсовых изделиях подвергается интенсивной коррозии, что непосредственно связано с нейтральностью среды твердения гипсового камня (рН=6,5-8). Вместе с этим, среда гидратации гипсовых вяжущих является инертной по отношению ко всем видам минеральных и полимерных волокон. Для дисперсно-армированных композиций целесообразно использовать строитель-

ный и высокопрочный гипс. Такие изделия быстро набирают прочность, обладают высокой огнестойкостью, малой теплопроводностью, высокой технологичностью.

Для армирования фибробетонов используются волокна различного происхождения и структуры: металлические (стальные), минеральные (стеклянные), синтетические (нейлоновые, полиэтиленовые, полипропиленовые) и др. Так, разнообразие типов стекол обуславливает возможность получения большой номенклатуры стеклянных волокон различного состава с довольно широким диапазоном физических свойств [3, 4]. К наиболее обширной группе относятся силикатные стекла и получаемые из них волокна: кварцевые, алюмоборосиликатные, цирконийсиликатные, керамические и др. Разрабатываются и производятся шлаковые волокна, волокна из плавящихся горных пород (базальта). Использование стеклянных волокон является особенно выгодным при производстве тонкостенных конструкций. Однако основной причиной, сдерживающей их применение в качестве арматуры для бетона, является невысокая устойчивость к воздействию среды гидратирующихся портландцементов. В настоящее время зарубежными и отечественными учеными разработаны и запатентованы составы щелочестойких стеклянных волокон [4].

Из синтетических волокон наиболее отвечают предъявляемым требованиям в качестве армирующего материала фибробетонов нейлоновые, полиэтиленовые, полипропиленовые волокна, которые являются инертными по отношению к продуктам гидратации цемента. Нейлоновые волокна позволяют увеличить сопротивляемость бетонных изделий динамическим нагрузкам [3, 4]. По прочности, химиче-

ской инертности, долговечности и теплостойкости они близки к более дешевым и распространенным полипропиленовым волокнам. Своей сетчатой структурой полипропиленовые волокна позволяют достичь более прочное зацепление в строительном композите. Существенным недостатком, сдерживающим их использование, является то, что все синтетические волокна имеют очень низкие гидрофильные свойства и их сцепление со строительным композитом обуславливается только силами механического заанкеривания.

Известны попытки использования в качестве арматуры органических волокон растительного происхождения - хлопковых, льняных, древесных, сизалевых, кокосовых и др. Такие волокна не имеют сродства к бетону из-за своей физической структуры и химического состава. Это приводит к низким адгезионным характеристикам по отношению к строительному композиту. Кроме того, эти волокна содержат сложный комплекс веществ: целлюлозу, лигнин, гемицеллюлозу, экстрактивные и смолистые вещества, простейшие сахара, минеральные соли и др. При попадании в щелочную среду раствора цемента гемицеллюлоза гидролизуеться и переходит в простейшие водорастворимые сахара - сахарозу, фруктозу, глюкозу, являющиеся “цементными ядами”. Остальные вещества волокон не оказывают влияния на процесс твердения цемента. Простейшие сахара замедляют процесс твердения цемента, вплоть до полного прекращения, снижают его прочность. Для устранения вредного действия сахаров проводят специальную биохимическую, физическую и химическую обработку волокон.

В работе В.В. Козлова и Р.М. Ахмеднабиева [138] предлагается в состав для гидроизоляционных работ (техническое название БУС) на основе портландцемента, гипсоглиноземистого цемента, глиноземистого цемента и асбестового волокна вместо высокомодульного асбестового волокна вводить низко модульное полипропиленовое. Диаметр полипропиленовых волокон составлял 0.2мм, длина 14 - 30мм, количество волокон – от 2 до 8% по объему. Полипропиленовые волокна не смачиваются водой и не вступают в химическое взаимодействие с продуктами гидратации цемента, поэтому на поверхности раздела волокно-матрица не образуется зона, свойства которой отличались бы от исходных материалов. Взаимодействие волокон с матрицей носит чисто механический характер, обусловленный сдвиговыми напряжениями на поверхности раздела волокно-матрица, величина которых зависит от степени расширения матрицы.

Анализ проведенных исследований показал, что вклад волокна в работу разрушений композиций увеличивается пропорционально объемному содержанию. Однако при дальнейшем повышении длины волокна пропорциональность нарушается больше, чем выше содержание волокна. Этот факт объясняется тем, что при принятой технологии изготовления образцов с увеличением длины волокна увеличивается вероятность образования комьев, что затрудняет равномерное распределение волокна в объеме матрицы. Предел прочности при сжатии с увеличением содержания волокна до 8% снижается на 16%. На поверхности образцов с использованием более длинных волокон при сжатии наблюдается изменение расположения трещин. Вместо одной глубокой трещины появляются множество неглубоких мелких,

что способствует повышению деформативности цементных композиций. Результаты экспериментов показали, что введение 2% полипропиленового волокна длиной 14мм приводит к увеличению вязкости разрушения по сравнению с неармированной бетонной матрицей в 1,6 раза.

Проблема замены асбеста (полностью или частично) в производстве асбестоцементных изделий другими видами волокон рассматривается в работе Григорьевой Л.С., Рабея М.Б., Сулеймана О.В. [139]. Предлагается частичная до 50% замена асбеста целлюлозными волокнами (целлюлоза сульфатная небеленая НС-2 и сульфатная беленая) в асбестоцементе.

Возможность использования теплоизоляционных отходов на основе растительных, шерстяных, хлопковых, синтетических волокон рассматривается в работе Воробьева В. А. [140]. Отмечено, что в некоторых случаях для получения материалов с улучшенными свойствами целесообразно использовать смеси волокон различных типов. Например, добавляя к отходам на основе целлюлозных волокон (хлопковых отходов), обладающих отличными теплоизоляционными свойствами, более плотных волокон синтетических материалов, можно добиться снижения сорбционного увлажнения массы. Авторы отмечают, что образцы лучшего качества были получены при помощи гипса и магнезиального вяжущего. Прочность на изгиб образцов составила 0,3-0,6 МПа, средняя плотность 240-340 кг/м<sup>3</sup>, коэффициент теплопроводности 0,07-0,1 Вт/(м К).

В работе Браславского В.А. [141] рассматриваются композиции на основе цемента с различными волокнами. Автор подтверждает

факт того, что полимерные волокна эффективно увеличивают прочность на удар цементных матриц вследствие низких модулей упругости, сопровождающихся большим растяжением под нагрузкой. В качестве волокнистого компонента использовались полипропиленовые нити, лента и моноволокно 150 мкм, а также моноволокно нейлона 24 диаметром 54 мкм. В качестве другого волокна, добавляемого к полимерному, использовали стеклянное, углеродное волокно и асбест. Содержание волокна 1-2% по массе. Отмечено, что армирование более длинными и тонкими волокнами дает лучшие результаты, по видимому, из-за их большей удельной поверхности, которая способствует увеличению площади контакта с матрицей. Высокопрочные и высокомодульные углеродные и асбестовые волокна позволяют получать композиции с пределом прочности на разрыв до 40 МПа. Стеклянные волокна позволяют получить композиции с высоким пределом прочности на разрыв и ударной прочностью, но наблюдается некоторое уменьшение прочности во времени. Использование в качестве армирующего компонента смесей органических и неорганических волокон позволяет увеличить прочность композита как на разрыв, так и на удар. Упрочнение материала происходит линейно, пока не достигается предельное значение прочности.

Определение сил сцепления пропиленовых волокон с цементной матрицей выдергиванием показало большой разброс результатов [131]. Во многих случаях волокна разрушались чаще, чем выдергивались из матрицы. Максимально рассчитанная прочность связи составила 1 МПа. Такое низкое значение означает, что эта связь по своей природе обусловлена трением.



Практически, все виды синтетических волокон (нейлоновые, капроновые, полипропиленовые и др.) обладают химической стойкостью к воздействиям щелочной среды гидратирующихся портландцементов. Данные [142] показывают, что введение синтетических волокон в бетон обычно не приводит к сколько-нибудь заметному повышению прочности материала на растяжение, сжатие и изгиб при действии статических нагрузжений, так как бетон не в состоянии передать статические усилия на волокна, которые обладают более низкими, по сравнению с бетоном, значениями модуля упругости.

Синтетические волокна существенно повышают сопротивление бетона ударным нагрузкам. При быстром приложении нагрузки энергия, необходимая для разрушения армированного бетона после образования в нем трещин, должна затрачиваться на выдергивание волокон из бетонной матрицы. Когда время нагрузки чрезвычайно мало, необходимо за короткий промежуток времени провести большую работу, чтобы обеспечить выдергивание большой массы весьма тонких и пластичных волокон из объема бетона.

Так как обеспечение совместной работы синтетических волокон с бетоном может быть достигнуто только за счет их механического зацепления, эффективность волокон тем выше, чем больше их относительная длина. Наилучшие результаты достигнуты на бетонах с содержанием синтетических волокон 0,15-0,25% по массе (0,4-0,65% по объему) при длине 10-100мм [142].

Применение синтетических волокон в качестве армирующего материала обычно приводит к уменьшению усадочных деформаций в

бетоне, повышает морозостойкость, сопротивление усталости, истиранию, влиянию атмосферных воздействий.

Значительный интерес представляет применение полиамидных волокон – отходов при получении шинного корда. Промышленные отходы кордовых волокон (вискозных, капроновых) дешевле полиэтиленовых, нейлоновых и полипропиленовых. Оптимальное количество отходов кордных волокон (длина 5-25мм, диаметр 0,5-0,67мм), вводимых в бетонную смесь, составляет 0,6-1% по массе бетона.

В целях повышения прочности при изгибе и ударной вязкости асбестоцементных изделий совместно с асбестовым волокном можно использовать такие волокна, как очесы шкур кроликов [8].

Для повышения модуля упругости асфальтового бетона предлагается способ изготовления смеси, заключающийся в слиянии нагретых минеральных материалов с битумом и синтетическим волокном, обработанным 40-60% смолы от массы волокна. В качестве синтетического волокна используется вискозное, лавсановое, капроновое. Длина волокна 3-30мм. [143].

Предлагается способ приготовления бетонной смеси, в которой используются синтетические волокна в количестве 0,2-0,5% по объему изделий [144].

Разработана фибробетонная смесь, содержащая по объему, %: портландцемент 19-23; мелкий заполнитель 42-52; высокомодульные волокна 0,8-3,5; вода [145]. При этом высокомодульные волокна используют трех диаметров от 0,007 до 1,2мм. Количество волокон каждого диаметра устанавливают из соотношения зависимости от общего количества волокна в смеси и диаметра волокна.

## 5.2. Технологии производства дисперсно-армированных бетонов

Для получения качественных материалов, армированных волокнами необходимо выполнить ряд условий [3, 65]:

- иметь достаточное количество прочных волокон;
- технология производства не должна ухудшать свойства волокон;
- волокна должны иметь высокую прочность сцепления со строительным композитом;
- волокна должны быть распределены по всему объему материала;
- строительная матрица должна быть инертной по отношению к волокнам;
- волокна должны иметь более высокий модуль упругости чем строительная матрица.

При армировании бетона неметаллическим волокном существует ограничение применения крупного заполнителя, а для практического использования рекомендованы матрицы на основе гипсового, цементного камня или мелкозернистого бетона. Введение волокон в строительную смесь проводят несколькими методами. Достаточно высокие результаты при получении стеклоармированных композиций отмечались при использовании прутково-шнековых, спирально-вихревых смесителей [4, 146]. По другому способу армирующие волокна перемешиваются либо с сухой строительной смесью до добавления воды, либо непосредственно добавляются в готовую строительную смесь, затворенную водой. При этом формование и обработка бетонной смеси проводится в сочетании с вакуумированием, центрифугированием, прессованием для создания более плотной структуры материала. Распространенным методом формования стеклобе-

тона является напыление раствора под давлением с одновременной подачей волокна. Такой метод эффективен при изготовлении тонкостенных конструкций.

Собакиной С. А. и Тревашовой В. В. [147] отмечается эффективность использования пластификатора С-3 в производстве стеклофибробетона. Использование добавки в количестве 0,5-1% от массы цемента позволяет существенно повысить подвижность смеси или непроницаемость и прочность бетона при сокращении расхода воды и неизменной подвижности смеси. Благоприятное воздействие оказывает С-3 на рост прочности стеклобетона в условиях пропаривания в высокотемпературном режиме.

Многие исследователи [131, 148, 149] отмечают низкую адгезию волокон к строительному композиту, что существенно влияет на ассортимент используемых волокон и на прочностные характеристики получаемых изделий.

Методов повышения адгезии волокнистого армирующего материала к цементной матрице сравнительно мало. Известны попытки обработки углеродных волокон в ускорителе ЭЛУ-4 в атмосфере озона электронами с энергиями 3МэВ при дозах 200 Мрад [150]. Такие волокна нашли применение в углеродной промышленности при изготовлении изделий для химической, авиационной и других отраслей промышленности. Авторы отмечают, что радиационная обработка приводит к уменьшению краевого угла смачивания углеродных волокон различными веществами, например глицерином, с 40 до 24 град.

Одним из способов повышения сцепления синтетических волокон с цементной матрицей является фибриллирование волокна, включающее скручивание волокон в жгут [3].

Из химических способов предварительной обработки волокна известен способ нанесения на волокно полимерных покрытий на основе эпоксидной смолы или эпоксидной смолы и цемента [3], введение поверхностно-активных веществ, например СДБ [6].

### **5.3. Исследование физических и физико-механических свойств армирующих неметаллических волокон фибробетонов, модифицированных тлеющим разрядом**

Воздействие низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на волокнистые материалы является одним из наиболее эффективных способов изменения их поверхностного слоя [13, 21, 26, 54, 151].

В Ивановском государственном архитектурно-строительном университете совместно с Ивановским государственным химико-технологическим университетом разработан способ модификации армирующих волокон в фибробетонах низкотемпературной плазмой. Для армирования фибробетонов использовался большой спектр волокон различной химической природы и физической структуры: неорганические (стекловолокно, асбест), натуральные (хлопковые суровые, хлопковые отбеленные, льняные), синтетические (полиэфирные, полиамидные, триацетатные), смешанные с различным сочетанием синтетических и натуральных волокон. Их характеристика представлена в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Характеристика волокон фибробетонов, использовавшихся для плазменной модификации

| Волокно  | Характеристики        |                              |                          |
|--|-----------------------|------------------------------|--------------------------|
|  | Модуль упругости, ГПа | Прочность на растяжение, ГПа | Удлинение при разрыве, % |
| Стекловолокно<br>ГОСТ 17139-2000<br>ГОСТ 30177-94            | 75                    | 2,5                          | 3                        |
| Асбестовое<br>ГОСТ 30177-94                                  | 170                   | 3,2                          | 2,2                      |
| Хлопковое (бязь)<br>арт. 262                                 | 10                    | 0,3                          | 6,0                      |
| Льняное суровое<br>волокно,<br>ГОСТ 15530-93                 | 9                     | 0,5                          | 6                        |
| Хлопковое отбеленное<br>(миткаль) арт. 50                    | 8                     | 0,3                          | 4,0                      |
| Полиэфирное  | 3,5                   | 0,7                          | 12                       |
| Полиамидное  | 4,0                   | 0,9                          | 13                       |
| Триацетатное   | 8                     | 0,4                          | 12                       |
| Смешанные Лана арт.<br>3с24-КВ (полиэфир<br>76%/ хлопок 24%) | -                     | 0,6                          | 11                       |
| Смешанные Грета арт.<br>4с5-КВ (полиэфир 47%/<br>хлопок 53%) | -                     | 0,4                          | 13                       |
| Смешанные Осло арт.<br>3с21-КВ (полиэфир<br>77%/ хлопок 23%) | -                     | 0,7                          | 11                       |

В качестве вяжущих использовались наиболее распространенные и часто применяемые цемент М500 по ГОСТ 30515-97 и гипс марки Г-6 по ГОСТ 125-79.

Для анализа воздействия плазменной обработки на свойства фибробетона разработаны методики определения прочности сцепления модифицированного волокнистого материала со строительным композитом. В методиках предусматриваются новые схемы формования фибробетонов в зависимости от вида волокнистого материала. Схемы формования представлены на рис. 5.2. Схема, приведенная на рис. 5.2,а, разработана для исследования изменения прочности сцепления армирующих волокон со строительным композитом [131]. Армирование волокнами проводится в количестве 2% по массе материала. Схема, показанная на рисунке 5.2,б, предложена в качестве полезной модели для более полного рассмотрения влияния обработки тлеющим разрядом армирующих волокон по отношению к строительной матрице [152-155]. Такой метод позволил не учитывать силы трения, присутствующие при использовании первого метода.

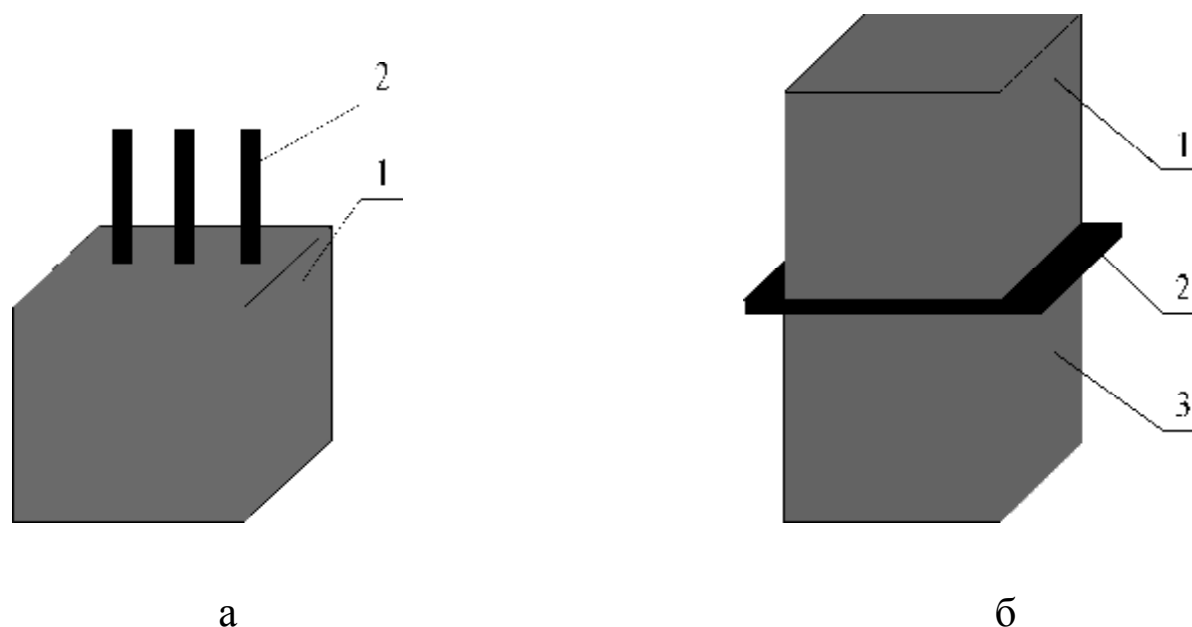


Рис. 5.2. Схемы формования испытываемых матриц:  
а: 1 – фибробетон; 2 – волокна;  
б: 1, 3 – цементный камень, 2 – ткань из волокнистого материала

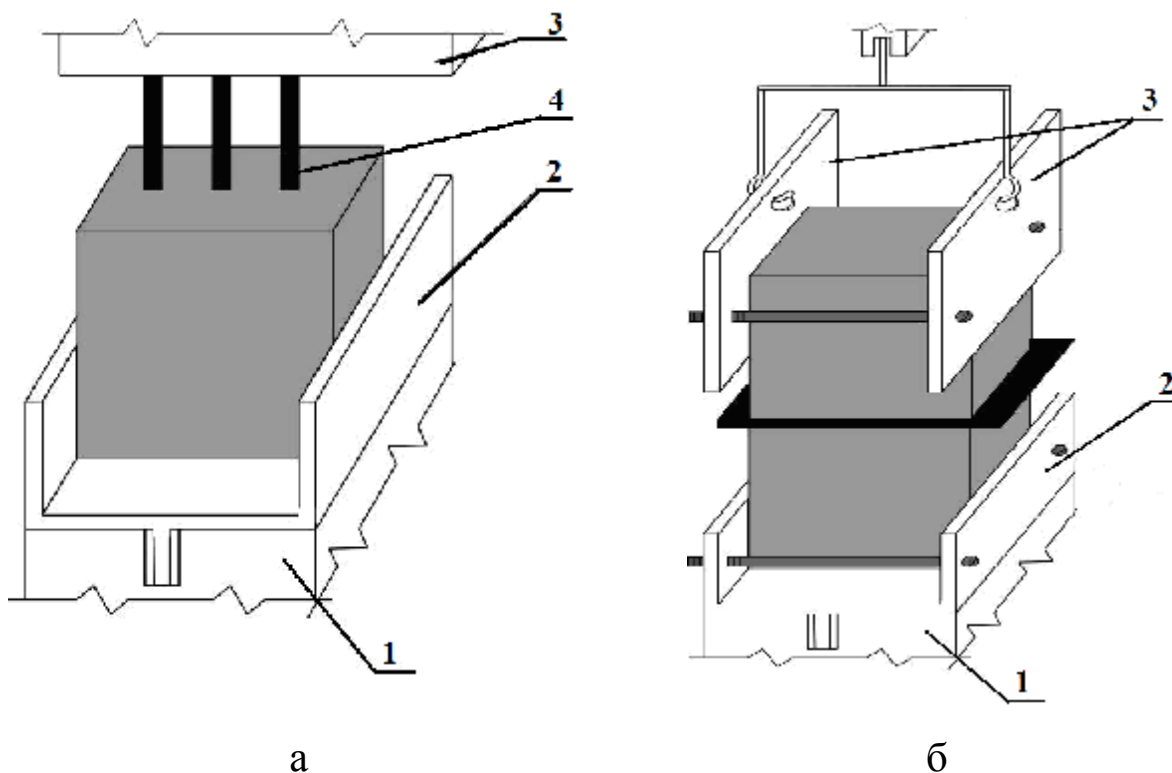


Рис. 5.3. Крепление образца при испытаниях с волокнистыми материалами:  
 а – крепление волокон; б – крепление тканей из волокнистых материалов;  
 1,2,3 – крепления разрывной машины  
 4 – волокна, заформованные в строительный материал

Испытание образцов на прочность сцепления волокнистых материалов со строительным камнем проводилось на разрывной машине РТ-250. Пример крепления образцов показан на рис. 5.3. Определялось усилие, приложенное для разрыва 2<sup>х</sup> частей образца по поверхности ткани из волокнистого материала или для выдергивания волокон из строительной матрицы.

При испытаниях адгезии, как показано на рис. 5.3,б, нагрузка, приложенная для разрыва материала, пересчитывается на 1 см<sup>2</sup> по формуле:  $R=P/F$ ,

$$(5.1)$$



где  $P$  – приложенная нагрузка;  $F$  – площадь сцепления ткани из волокнистого материала со строительной матрицей.

Для модификации материалов использовался тлеющий разряд постоянного тока с давлением газа в рабочей зоне 150 Па, силой тока 200 мА, разным временем обработки [26, 57, 59, 156].

### ***5.3.1. Влияние времени обработки тлеющим разрядом на водопоглощение волокон***

Водопоглощение является одной из важных характеристик, определяющих возможность использования волокон для армирования бетона.

Авторами исследовалось влияние времени обработки низкотемпературной плазмой тлеющего разряда на водопоглощение армирующих волокон фибробетонов. В качестве моделей использовались ткани из исследуемых волокон. Зависимость изменения водопоглощения обработанных тлеющим разрядом волокон от времени обработки представлена в табл. 5.2. - 5.3. и на рис. 5.4. - 5.6.

Из таблицы 5.2 видно, что плазменная модификация волокон оказывает определенный эффект на их водопоглощение. Однако это влияние на волокна, отличающиеся химической природой и физической структурой, различно.

Из графиков, приведенных на рис. 5.4, видно, что водопоглощение стеклянных волокон увеличивается пропорционально времени их обработки в плазме тлеющего разряда. Однако обработка свыше 45 секунд приводит к уменьшению водопоглощения, и при дальнейшем

увеличении времени модификации водопоглощение продолжает снижаться.

Таблица 5.2

Изменение водопоглощения модифицированных волокон в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом

| Время обработки в тлеющем разряде, с | Водопоглощение, % |        |          |          |           |
|--------------------------------------|-------------------|--------|----------|----------|-----------|
|                                      | Стекло-волокно    | Асбест | Полиэфир | Полиамид | Триацетат |
| 0                                    | 16                | 12     | 58       | 52       | 91        |
| 15                                   | 25                | 12     | 61       | 59       | 119       |
| 30                                   | 30                | 12     | 63       | 67       | 92        |
| 45                                   | 33                | 12     | 64       | 74       | 90        |
| 60                                   | 24                | 12     | 70       | 68       | 74        |
| 75                                   | 21                | 12     | 79       | 64       | 51        |
| 90                                   | 19                | 12     | 72       | 61       | 44        |

Это можно объяснить изменением кристаллической структуры поверхности материала [26, 54, 59]. Обработка свыше 45 секунд вызывает «оплавление» минеральных волокон, что снижает их водопоглощение [54]. На показатели водопоглощения влияет структура ткани, тип переплетения и др. [131]. Обработка тлеющим разрядом дает максимальное увеличение водопоглощения стекловолокон до 100%.

Подобная зависимость наблюдается при обработке волокон полиэфира и полиамида (рис. 5.4). Изменение их водопоглощения также имеет экстремальный характер, его снижение наблюдается при времени обработки свыше 45-60 секунд. Водопоглощение триацетатных волокон снижается при обработке тлеющим разрядом свыше 15 секунд.

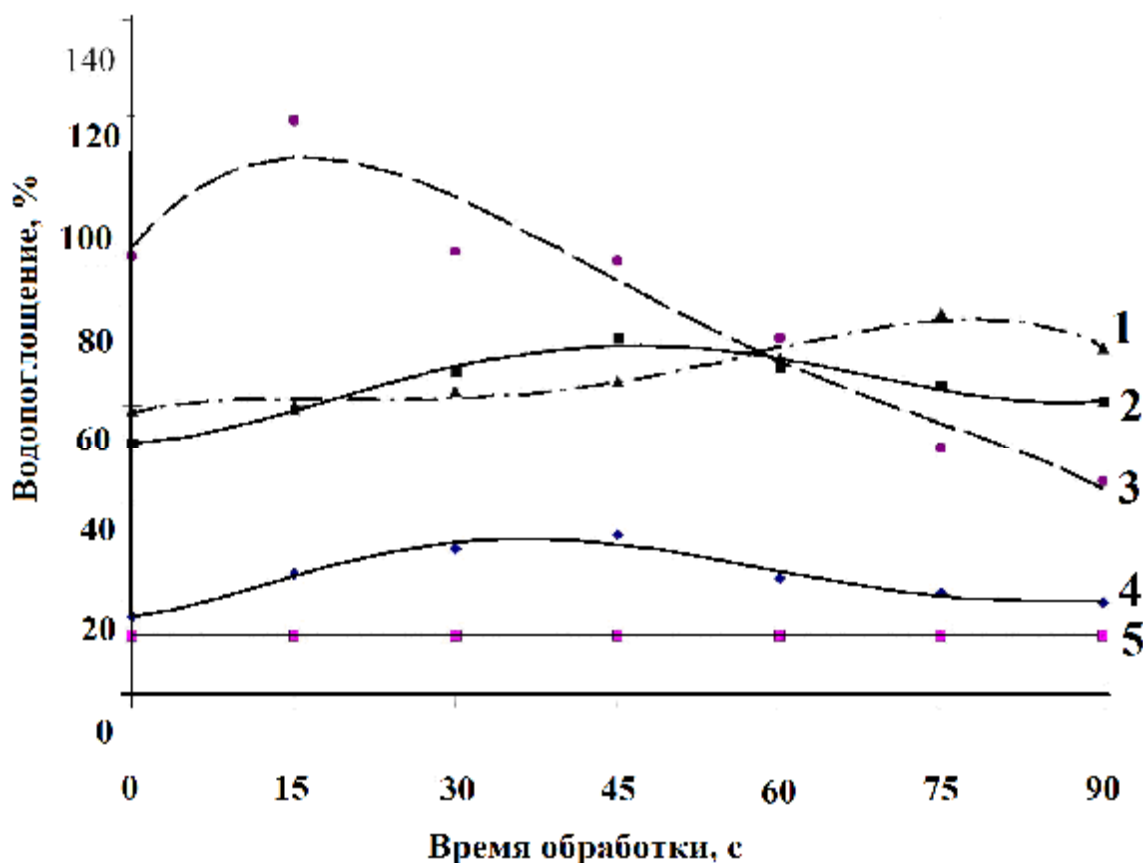


Рис. 5.4. Изменение водопоглощения модифицированных волокон в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом:  
 1 – полиэфирное волокно; 2 – полиамидное волокно;  
 3 – триацетатное волокно; 4 - стекловолокно; 5 - асбестовое волокно

При обработке синтетических волокон, кроме травления, происходит накопление их поверхностного заряда [58]. При малом времени обработки, до 45 секунд, это не оказывает негативного действия на увеличение водопоглощения волокон. При максимально эффективном времени обработки тлеющим разрядом водопоглощение волокон возрастает на 30%, по сравнению с неактивированными образцами. Дальнейшая обработка приводит к деструкции поверхности волокон [13, 21, 54], что снижает способность материала к водопоглощению. Кроме того, накопленные волокнами заряды различного происхожде-

ния могут привести к эффекту отталкивания воды от волокнистого материала.

Таблица 5.3

Влияние времени обработки тлеющим разрядом на водопоглощение натуральных и смешанных волокон в тканях

| Время обработки в тлеющем разряде, с | Водопоглощение, % |         |                  |                                      |                                      |                                      |
|--------------------------------------|-------------------|---------|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|                                      | Хлопковые         | Льняные | Хлопковые отбел. | Смешанные (полиэфир 76%/ хлопок 24%) | Смешанные (полиэфир 47%/ хлопок 53%) | Смешанные (полиэфир 77%/ хлопок 23%) |
| 0                                    | 29                | 23      | 27               | 47                                   | 50                                   | 44                                   |
| 15                                   | 46                | 54      | 82               | 49                                   | 52                                   | 45                                   |
| 30                                   | 54                | 55      | 103              | 51                                   | 53                                   | 44                                   |
| 45                                   | 73                | 57      | 107              | 53                                   | 54                                   | 43                                   |
| 60                                   | 95                | 49      | 111              | 55                                   | 52                                   | 46                                   |
| 75                                   | 82                | 45      | 118              | 56                                   | 51                                   | 44                                   |
| 90                                   | 59                | 40      | 120              | 56                                   | 50                                   | 43                                   |

При модификации натуральных волокон (хлопок, лен) на кривой изменения водопоглощения (рис.5.5) также виден экстремум. Обработка тлеющим разрядом хлопковых волокон в течение 60 секунд позволила максимально увеличить их водопоглощение на 300%, льняных волокон в течение 45 секунд на 250%. Дальнейшая обработка в обоих случаях способствовала его снижению.

Обработка тлеющим разрядом смешанных волокон полиэфир-хлопок дает меньшее увеличение водопоглощения - от 10 до 20%, однако и в этом случае можно наблюдать экстремум при времени обработки выше 45-60 секунд.

Исследования влияния тлеющего разряда на свойства волокон асбеста показали, что обработка плазмой до 90 секунд недостаточна

для их изменения. Это объясняется природной минеральной структурой асбестового камня.

Увеличение водопоглощения волокон, обработанных плазмой тлеющего разряда, может объясняться изменением рельефа поверхности волокон в виде травления (рис. 5.6) и накоплением поверхностных зарядов [13, 21, 26, 53, 54, 59].

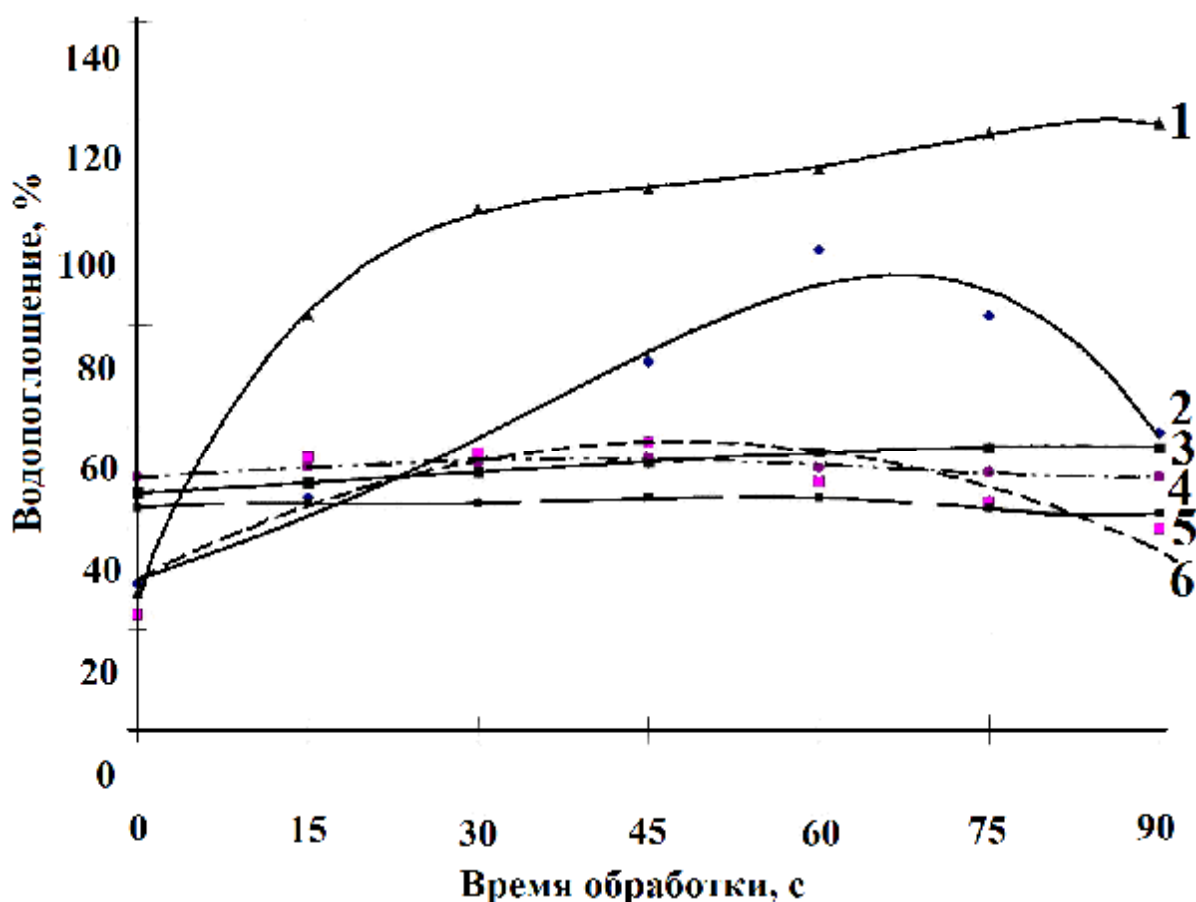
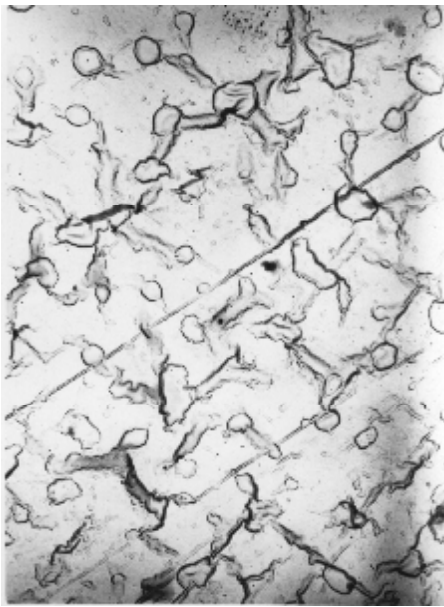
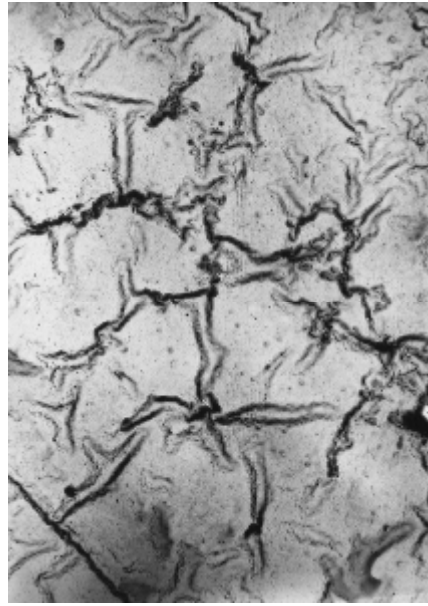


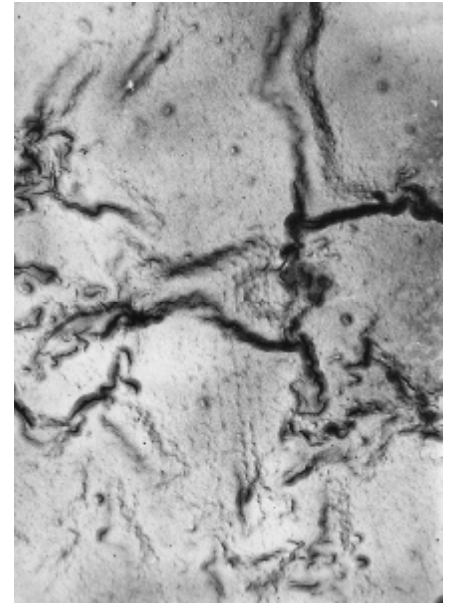
Рис. 5.5. Изменение водопоглощения модифицированных волокон в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом: 1 - хлопок отбел.; 2 – хлопок; 3 – смешанные (полиэфир 76%/ хлопок 24%); 4 – смешанные (полиэфир 47%/ хлопок 53%); 5 – смешанные (полиэфир 77%/ хлопок 23%), 6- лен



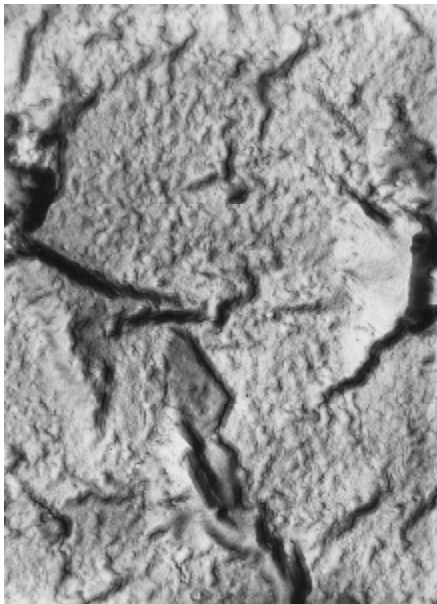
а



б



в



г



д

Рис. 5.6. Поверхность синтетических (полиэфирных) волокон, модифицированных тлеющим разрядом при давлении воздуха в рабочей зоне 200 Па, силе тока 200 мА, плотности тока 1.5 мА/см<sup>2</sup>:  
а - в течение 15 секунд (увеличение 2000 раз);  
б - в течение 30 секунд (увеличение 2000 раз); в, г, д - в течение 45 секунд

### ***5.3.2. Влияние обработки тлеющим разрядом на смачиваемость волокон фибробетона***

Гидрофильные свойства волокон характеризуются не только их водопоглощением, но и капиллярностью и смачиваемостью.

Смачиваемость - это один из показателей взаимодействия волокон с окружающей их жидкой фазой. Это свойство позволяет получить более полную оценку изменения гидрофильных свойств армирующих волокон фибробетонов.

Смачивание происходит за счет уравнивания поверхностных энергий [59, 156]. О поверхностной энергии волокнистого материала в химической и текстильной промышленности судят по величине косинуса краевого угла смачивания. В ряде работ [26, 57, 59] были определены изменения данного показателя для различных видов волокон. В зависимости от вида обработки для натуральных волокон (хлопка, льна) он увеличивается с 0,344 до 0,512; для триацетатного волокна увеличивается от 0,2 до 0,95; для полиэфирного волокна - от 0,16 до 0,7 и т. д.

Определялось изменение смачиваемости волокон в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом переменного тока. В качестве моделей использовались ткани из исследуемых волокон: минеральные (стекловолокно), синтетические (полиэфир, полиамид, триацетат), натуральные (хлопок, лен), смешанные, отличающиеся содержанием синтетических и натуральных волокон.

Представленные на рис. 5,7 и 5,8 данные показывают, что модификация волокнистых материалов в низкотемпературной плазме

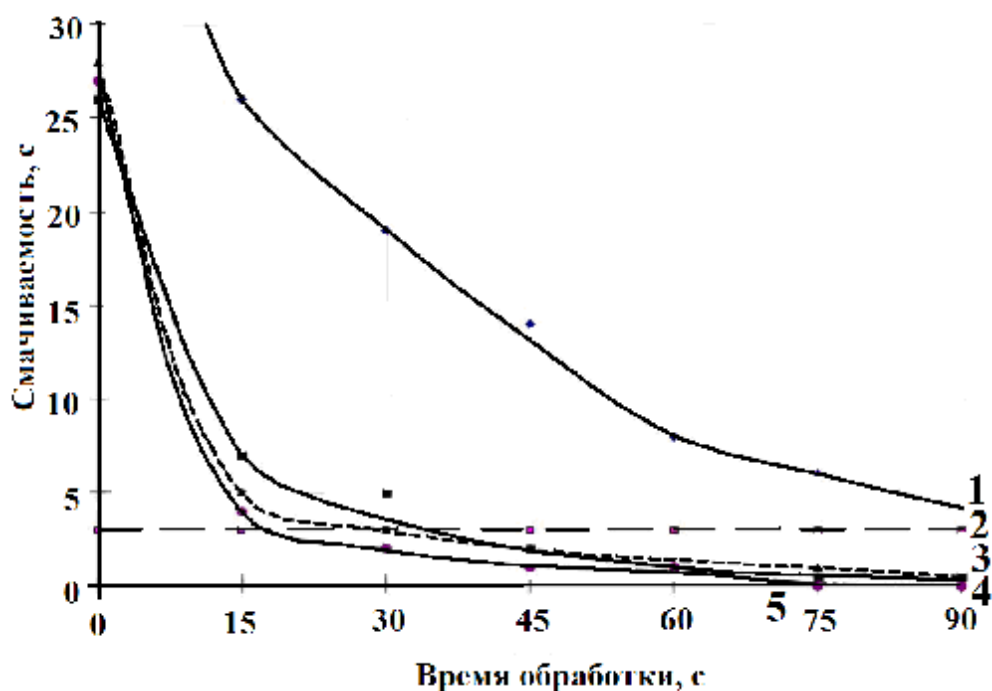


Рис. 5.7. Изменение смачиваемости модифицированных волокон в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом: 1 - стекловолокно; 2 - асбестовое волокно; 3 - полиэфирное волокно; 4 - полиамидное волокно; 5 триацетатное волокно

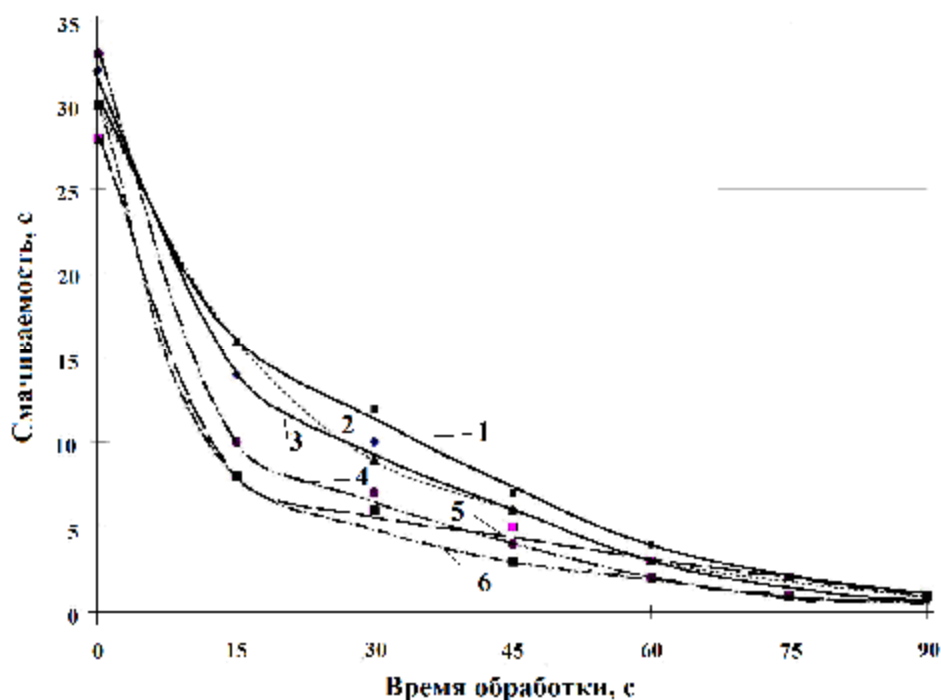


Рис. 5.8 Изменение смачиваемости модифицированных волокон в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом: 1 - смешанные (полиэфир 77%/ хлопок 23%); 2 - хлопок отбел.; 3 - хлопок; 4 - смешанные (полиэфир 47%/ хлопок 53%); 5 - лен; 6 - смешанные (полиэфир 76%/ хлопок 24%)



тлеющего разряда существенно влияет на их смачиваемость. Причем уменьшение времени смачиваемости пропорционально увеличению времени обработки. Можно отметить, что практически для всех испытуемых образцов смачиваемость составляла 1 секунду и менее растекания капли по поверхности материала при 90 секундной обработке тлеющим разрядом. Минеральные стеклянные волокна, которые до обработки в плазме практически не смачивались, после обработки стали обладать смачиваемостью, близкой к значениям других видов волокон.

Резкое ускорение смачиваемости имеет важное технологическое значение, поскольку характеризует эффективность взаимодействия армирующих волокон с жидкой фазой строительного теста, снижает время технологического процесса в целом. Строительный раствор лучше и быстрее проникает в поверхностный слой волокон и «обволакивает» их.

Одна из важных характеристик роста смачиваемости заключается в изменении микрорельефа поверхности волокон в виде травления, приводящего к образованию микропор, микротрещин и т.п., о чем свидетельствуют фотографии поверхностного слоя волокон [57, 59, 156]. Однако этот показатель нельзя охарактеризовать только изменением рельефа поверхности волокнистых материалов. Присутствуют различные причины: изменение заряда поверхности, приобретенного при модификации низкотемпературным разрядом, изменение конфигурации молекул и пр.

### **5.3.3. Влияние времени обработки тлеющим разрядом на капиллярность волокон**

Для определения влияния времени обработки тлеющим разрядом на капиллярность волокон использовалась плазма при давлении воздуха в рабочей зоне 150 Па, силе тока 200 мА. В табл. 5.4 и на рис. 5.9 представлены результаты, позволяющие оценить влияние плазменной модификации волокон на их капиллярные свойства.

Из представленных на рис. 5.9 графиков видно, что за счет действия тлеющего разряда на поверхность практически всех волокон происходит значительный рост их капиллярности. Для минеральных (стеклянных) волокон это увеличение составило 75%. При обработке свыше 45 секунд наблюдается снижение капиллярности.

Таблица 5.4

Кинетика капиллярности волокон в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом

| Время обработки в тлеющем разряде, с | Капиллярный подъем за 60 мин, мм |        |          |           |     |                                      |
|--------------------------------------|----------------------------------|--------|----------|-----------|-----|--------------------------------------|
|                                      | Стекло-волокно                   | Асбест | Полиэфир | Триацетат | Лен | Смешанные (полиэфир 77%/ хлопок 23%) |
| 0                                    | 82                               | 18     | 133      | 122       | 64  | 51                                   |
| 15                                   | 113                              | 18     | 221      | 197       | 103 | 93                                   |
| 30                                   | 133                              | 18     | 237      | 207       | 109 | 104                                  |
| 45                                   | 144                              | 19     | 222      | 215       | 112 | 101                                  |
| 60                                   | 135                              | 20     | 223      | 219       | 111 | 98                                   |
| 75                                   | 135                              | 20     | 215      | 216       | 112 | 96                                   |
| 90                                   | 135                              | 21     | 214      | 215       | 110 | 93                                   |

На волокнах асбеста наблюдается также небольшой рост капиллярности. Для полимерных волокон обработка в течение 60 секунд позволила повысить их капиллярность на 65-80%. Аналогичную за-

висимость можно видеть при обработке льняных и смешанных (полиэфир 77%/ хлопок 23%) волокон. Рост капиллярности при 60 секундной обработке составил соответственно около 80 и 90%.

Модификация поверхности полимерных, натуральных и смешанных волокон свыше 60 секунд привела к снижению их капиллярности. Этот факт объясняется большим раскрытием микропор и трещин на их поверхности, что ведет к разрушению капилляров.

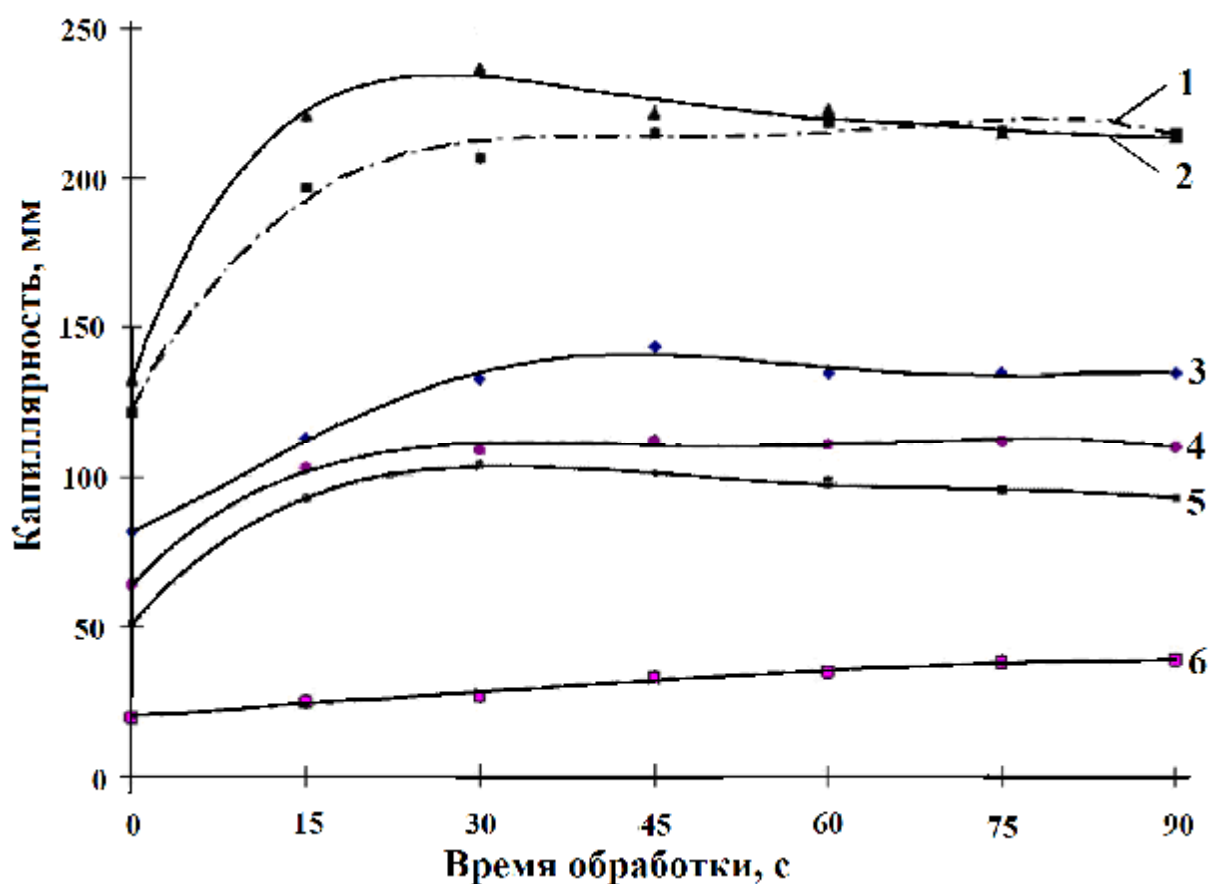


Рис. 5.9. Кинетика капиллярности модифицированных волокон в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом:  
 1 – триацетатное волокно; 2 – полиэфирное волокно; 3 – стекловолокно;  
 4 – льняное волокно; 5 – смешанные (полиэфир 77%/ хлопок 23%);  
 6 – асбестовое волокно

Оптимальное время обработки тлеющим разрядом переменного тока для модификации армирующих волокон фибробетонов составляет 20-60 секунд в зависимости от типа волокон.

Поскольку гидрофильные свойства волокон являются одним из основных показателей, определяющих их адгезионные характеристики по отношению к строительному композиту, улучшение этих свойств должно существенно повлиять на прочность сцепления волокон с бетоном.

#### ***5.3.4. Исследование изменения прочностных характеристик волокон в зависимости от параметров обработки тлеющим разрядом***

Влияние тлеющего разряда на волокнистые материалы ограничивается, в основном, изменением их поверхностных свойств. Такие свойства, как прочностные, обусловленные объемными характеристиками материала, тлеющий разряд практически не затрагивает [54, 59], однако длительная обработка высокой интенсивности может изменить прочностные характеристики волокнистых материалов, как в лучшую, так и в худшую сторону [59].

Данные исследования прочностных характеристик на изменение предела прочности на разрыв волокнистых материалов при выбранных оптимальных параметрах плазменной обработки: давление воздуха в газоразрядной зоне 150 Па, сила тока 200 мА, плотность разряда 1,5 мА/см<sup>2</sup>, время обработки 20-60 секунд представлены в табл. 5.5.

В качестве моделей использовались ткани [131] из стеклянных, полиэфирных, хлопковых волокон. Испытания проводили на разрывной машине РТ-250 [54, 59]. Из представленных в табл. 5.5 данных видно, что кратковременная обработка тлеющим разрядом волокнистых ма-

териалов ведет к увеличению предела их прочности на разрыв. Это может быть связано с увеличением сил сцепления между отдельными волокнами [54, 59].

Таблица 5.5

Предел прочности при разрыве волокнистых материалов в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом

| Волокно                      | Прочность на растяжение, кПа / удлинение при разрыве, % |        |        |        |        |
|------------------------------|---|--------|--------|--------|--------|
|                              | Время обработки, с                                      |        |        |        |        |
|                              | 0   | 15     | 30     | 45     | 60     |
| Стекловолокно                | 2455/3  | 2469/4 | 2483/4 | 2507/5 | 2494/5 |
| Хлопковое отбеленное арт. 50 | 361/4   | 368/4  | 375/4  | 389/4  | 381/4  |
| Полиэфирное                  | 783/11  | 786/11 | 809/12 | 819/13 | 805/13 |

Увеличение времени обработки до 60 секунд, при выбранных параметрах тлеющего разряда, привело к снижению прочности волокнистых материалов на разрыв, что свидетельствует о переходе «поверхностного» действия плазмы в «глубинное». Поэтому продолжительная обработка тлеющим разрядом или более жесткие ее условия нежелательны из-за возможного снижения предела прочности при разрыве волокнистых материалов, что может негативно сказаться на свойствах всего строительного композита, армированного такими волокнами.

### ***5.3.5. Влияние модификации тлеющим разрядом волокон фибробетонов на их адгезионные характеристики к строительному композиту***

Высокие адгезионные характеристики армирующих волокон фибробетонов к строительному композиту являются одним из основных условий получения качественного материала, от этого зависят большинство физико-механических и физических свойств дисперсно-армированных материалов. На это свойство волокон прямым образом влияют их гидрофильные свойства. Как показано выше, в результате обработки тлеющим разрядом увеличиваются гидрофильность, капиллярность и смачиваемость волокон, что дает возможность предположить и улучшение их адгезионных свойств. В данной главе рассмотрено изменение прочности сцепления волокон и тканей к строительному композиту в зависимости от их вида и параметров обработки тлеющим разрядом переменного тока.

Критерием оценки прочности сцепления волокон со строительным композитом служило определение силы, необходимой для выдергивания волокон из бетонного камня. В качестве моделей для исследования выбирались волокна с различными химическими и морфологическими свойствами: стеклянные, полиэфирные, полиамидные, триацетатные, хлопковые, льняные и смешанные (полиэфир/хлопок). Обработка волокон проводилась в плазме тлеющего разряда переменного тока промышленной частоты при параметрах: давление воздуха в рабочей зоне 150 Па, сила тока 200 мА, что соответствовало плотности  $1,5 \text{ мА/см}^2$ , времени обработки 10-90 секунд.

В качестве вяжущих использовались портландцемент М500 и строительный гипс марки Г6.

Плазмохимическая активация поверхностного слоя армирующих волокон позволила придать им комплекс улучшенных свойств, что, в свою очередь, повлияло на их прочность сцепления с бетонным камнем, об этом свидетельствуют данные, представленные в табл. 5.6 и на рис. 5.10 - 5.13. При использовании как портландцементного вяжущего, так и гипсового вяжущего, наблюдаются зависимости одинакового характера.

Таблица 5.6

Прочность сцепления модифицированных волокон  
с цементным камнем

| Вид волокна                         | Прочность сцепления, МПа |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                     | Время обработки, с       |       |       |       |       |       |       |
|                                     | 0                        | 15    | 30    | 45    | 60    | 75    | 90    |
| Стеклянные                          | 0,024                    | 0,028 | 0,037 | 0,053 | 0,044 | 0,041 | 0,034 |
| Асбестовые                          | 0,085                    | 0,085 | 0,085 | 0,085 | 0,085 | 0,085 | 0,085 |
| Полиэфирные                         | 0,145                    | 0,158 | 0,175 | 0,188 | 0,176 | 0,163 | 0,154 |
| Полиамидные                         | 0,158                    | 0,167 | 0,186 | 0,195 | 0,187 | 0,174 | 0,164 |
| Триацетатные                        | 0,198                    | 0,226 | 0,214 | 0,184 | 0,162 | 0,146 | 0,112 |
| Хлопковые                           | 0,051                    | 0,067 | 0,083 | 0,09  | 0,087 | 0,076 | 0,065 |
| Льняные                             | 0,052                    | 0,065 | 0,08  | 0,095 | 0,093 | 0,075 | 0,054 |
| Хлопковые отбеленные                | 0,046                    | 0,055 | 0,073 | 0,082 | 0,077 | 0,068 | 0,059 |
| Смешанные (полиэфир 76%/хлопок 24%) | 0,024                    | 0,035 | 0,043 | 0,064 | 0,047 | 0,036 | 0,026 |
| Смешанные (полиэфир 47%/хлопок 53%) | 0,054                    | 0,113 | 0,153 | 0,142 | 0,124 | 0,105 | 0,082 |
| Смешанные (полиэфир 77%/хлопок 23%) | 0,152                    | 0,17  | 0,184 | 0,192 | 0,178 | 0,151 | 0,131 |

Из представленных данных видно, что модификация поверхностного слоя практически всех видов волокон позволила повысить их прочность сцепления с цементным камнем. Так, максимальные значения роста прочности сцепления с цементным камнем для стекловолокон составили около 100% (рис. 5.10), полимерных волокон около 30% (рис. 5.10), натуральных около 80% (рис. 5.11), смешанных более 100% (рис. 5.11).

Из представленных на рис. 5.9, 5.10 графиков видно, что кривые, полученные в ходе эксперимента, имеют экстремальный характер. Прочность сцепления волокон со строительным композитом начинает снижаться при продолжительном воздействии на них тлеющего разряда.

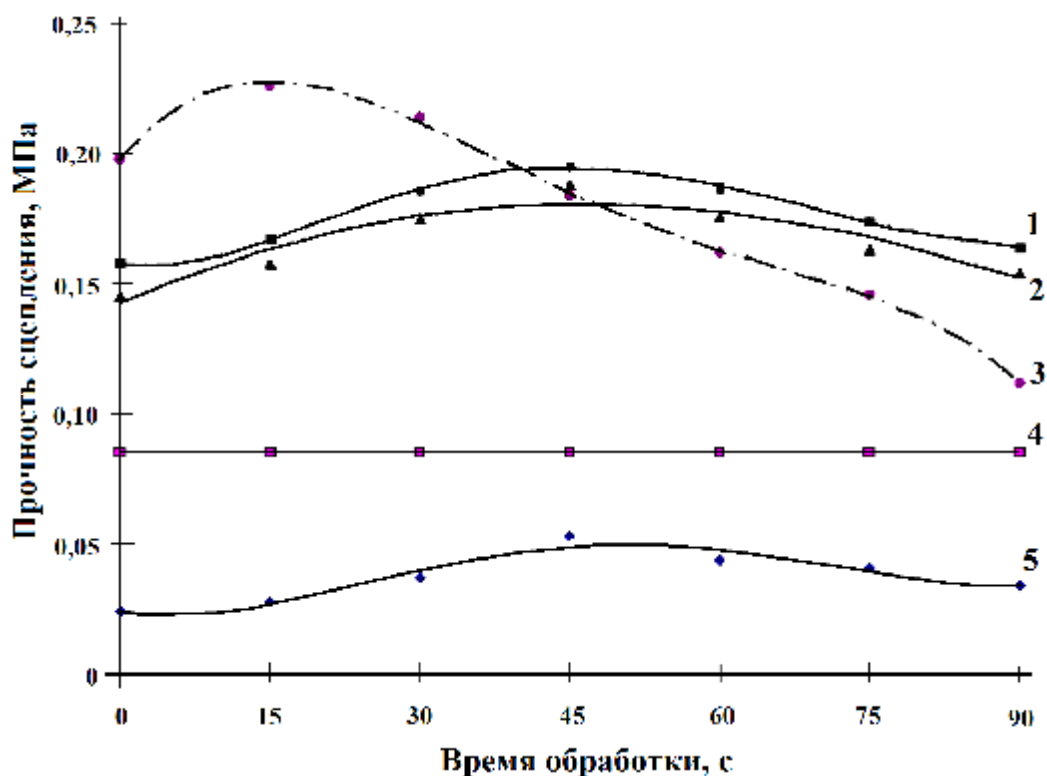


Рис. 5.10. Изменение прочности сцепления неорганических и полимерных волокон с цементным камнем в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом: 1 – полиамидное волокно; 2 – полиэфирное волокно; 3 – триацетатное волокно; 4 – асбестовое волокно; 5 – стекловолоконно



Для неорганических минеральных (стеклянных) и синтетических (полиэфир, полиамид) волокон снижение адгезии наблюдается при обработке свыше 45 секунд. Для триацетатных волокон максимально эффективное время воздействия составило 15 секунд, натуральных и смешанных 30-45 секунд. У волокон асбеста адгезионные свойства не изменились.

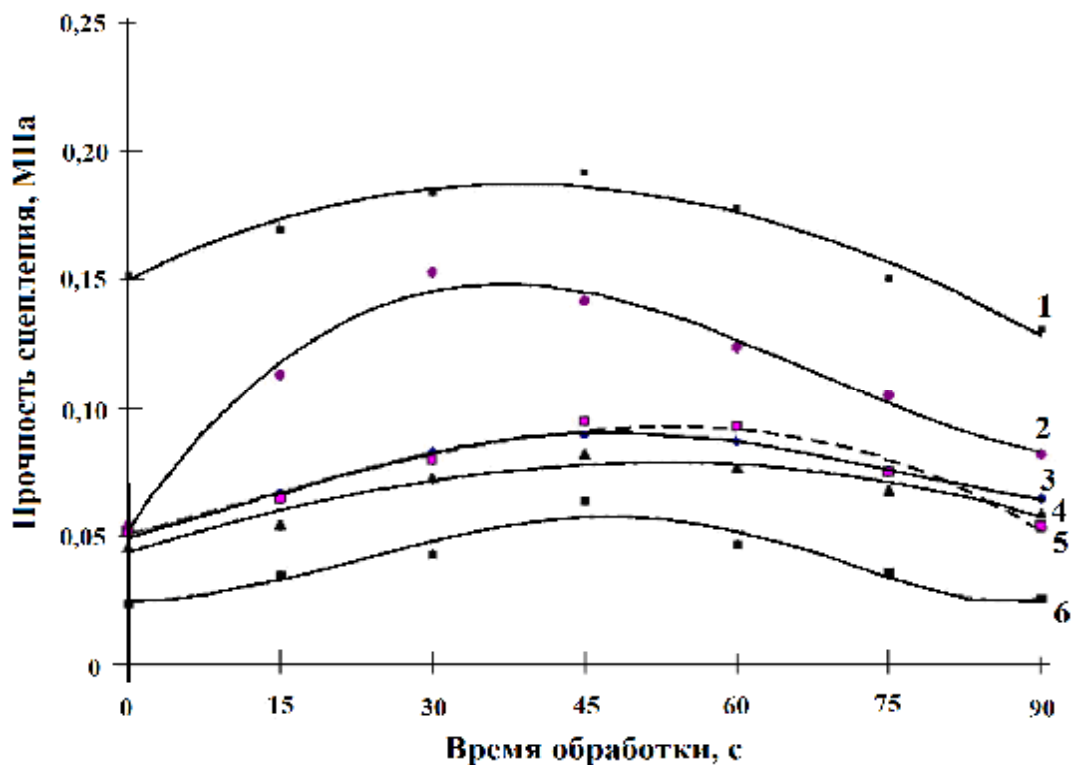


Рис. 5.11. Изменение прочности сцепления натуральных и смешанных волокон с цементным камнем в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом: 1 – льняных; 2 – смешанных (полиэфир 47%/ хлопок 53%); 3 – хлопковых; 4 – хлопковых отбел.; 5 – смешанных (полиэфир 77%/ хлопок 23%); 6 – смешанных (полиэфир 76%/ хлопок 24%)

На рис. 5.12, 5.13 представлены результаты исследования прочности сцепления модифицированных волокон с гипсовым камнем. Прочность сцепления неорганических минеральных (стеклянных) волокон с гипсовым камнем достигает максимума при их обработке тлеющим разрядом в течение 45 секунд и увеличивается в 4 раза.

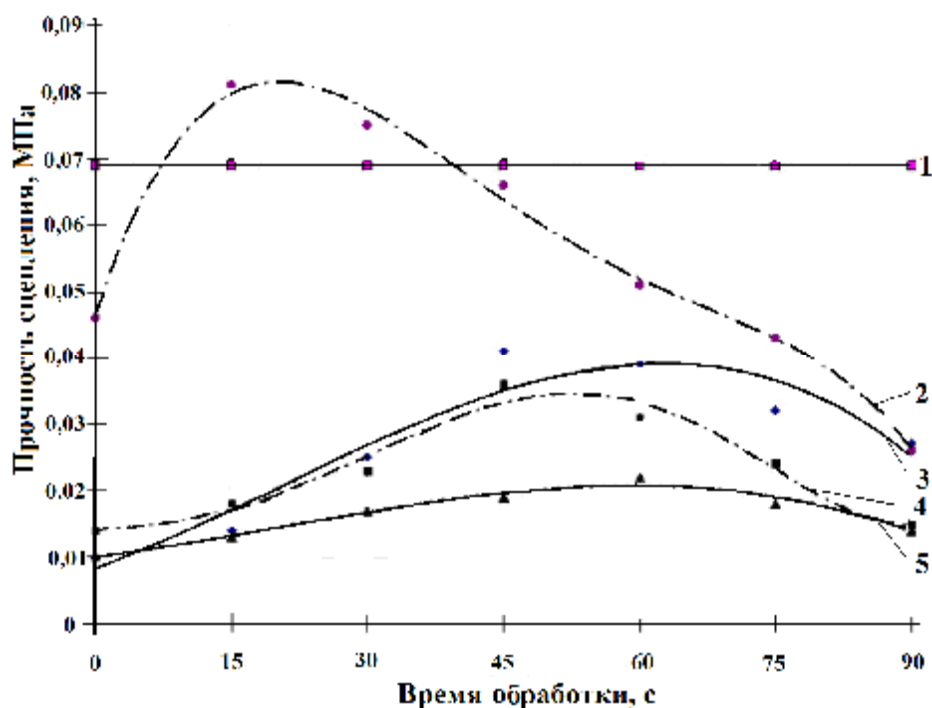


Рис. 5.12. Изменение прочности сцепления неорганических и полимерных волокон с гипсовым камнем в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом: 1 - асбестовое волокно; 2 - триацетатное волокно; 3 - стекловолокно; 4 - полиамидное волокно; 5 - полиэфирное волокно

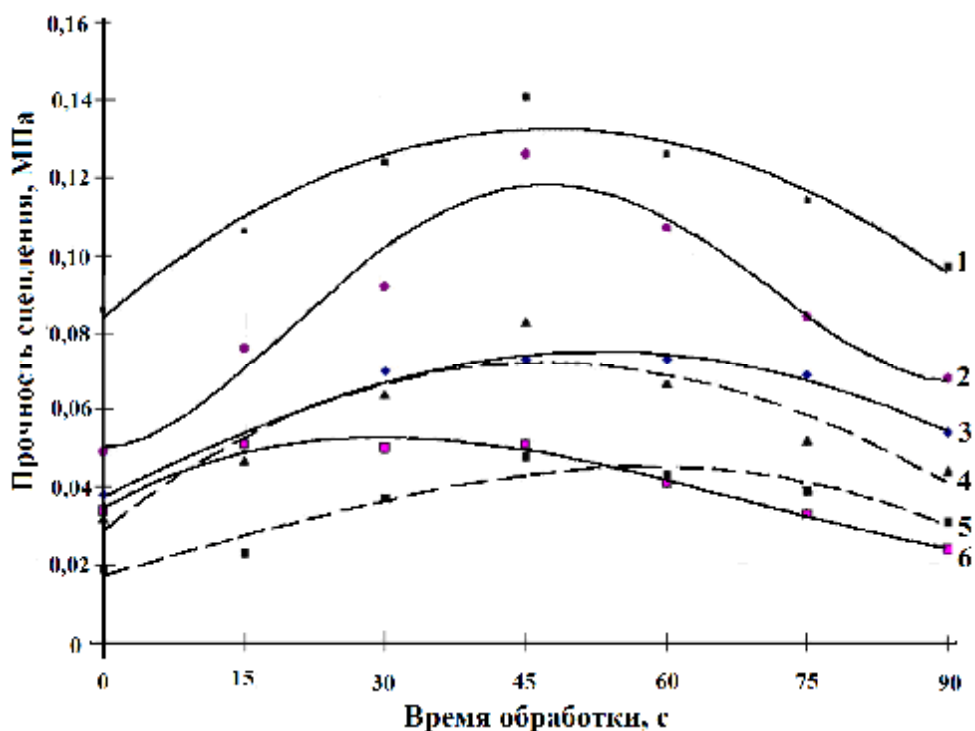


Рис 5.13. Изменение прочности сцепления натуральных и смешанных волокон с гипсовым камнем в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом: 1 - хлопковое отбел.; 2 - смешанные (полиэфир 47%/ хлопок 53%); 3 - хлопковое; 4 - льняное; 5 - смешанные (полиэфир 76%/ хлопок 24%); 6 - смешанные (полиэфир 77%/ хлопок 23%)

Прочность сцепления модифицированных синтетических волокон выросла в 2 раза при 45 секундной обработке тлеющим разрядом. Максимально высокие показатели адгезии к гипсовому камню натуральных и смешанных волокон наблюдаются при 45 секундной активации их поверхностного слоя: прочность сцепления возросла в 2 раза.

Метод выдергивания волокон из строительной матрицы не дает в полной мере оценить влияние тлеющего разряда ввиду разрушения волокон до выдергивания их из строительной матрицы. Поэтому для более детального изучения влияния обработки в тлеющем разряде армирующих волокон на их адгезию к строительному композиту был предложен другой метод формования (рис. 5.2,б). Этот метод использует ткани как модели волокнистого материала.

В качестве моделей использовались ткани из волокон: стеклянных, полиэфирных, полиамидных, триацетатных, хлопковых, льняных и смешанных. Обработка тканей из волокон проводилась при параметрах тлеющего разряда: давление воздуха в рабочей зоне 150 Па, сила тока 200 мА, что соответствовало плотности  $1,5 \text{ мА/см}^2$ , время обработки составило 15-90 секунд.

В табл. 5.7 и на рис. 5.14, 5.15 представлены зависимости изменения прочности сцепления модифицированных тканей к строительной матрице на основе цементного вяжущего. Исследование адгезионных свойств между моделями модифицированных волокон и цементным камнем показало, что обработка тканей из различных видов волокон тлеющим разрядом переменного тока увеличивает их адге-

зию к цементному камню. В зависимости от типа волокна адгезия их к цементному камню изменяется в разной степени.

Так, у минеральных неорганических (стеклянных) волокон, которые не способны были сцепляться с цементным камнем, при модификации тлеющим разрядом, максимальные показатели адгезии наблюдаются при 45 секундной обработке (рис. 5.14).

Таблица 5.7

Прочность сцепления тканей, модифицированных тлеющим разрядом

| Вид ткани                           | Прочность сцепления, МПа |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                     | Время обработки, с       |       |       |       |       |       |       |
|                                     | 0                        | 15    | 30    | 45    | 60    | 75    | 90    |
| Стеклообразные                      | 0                        | 0,091 | 0,112 | 0,122 | 0,114 | 0,107 | 0,083 |
| Асбестовые                          | 0,173                    | 0,173 | 0,173 | 0,173 | 0,173 | 0,173 | 0,173 |
| Полиэфирные                         | 0,178                    | 0,195 | 0,214 | 0,225 | 0,198 | 0,182 | 0,17  |
| Полиамидные                         | 0,21                     | 0,229 | 0,242 | 0,248 | 0,237 | 0,32  | 0,237 |
| Триацетатные                        | 0,337                    | 0,345 | 0,334 | 0,31  | 0,277 | 0,235 | 0,196 |
| Хлопчатые                           | 0,275                    | 0,293 | 0,31  | 0,327 | 0,290 | 0,265 | 0,235 |
| Льняные                             | 0,317                    | 0,335 | 0,38  | 0,42  | 0,365 | 0,33  | 0,3   |
| Хлопчатые отб.                      | 0,304                    | 0,32  | 0,367 | 0,364 | 0,256 | 0,185 | 0,138 |
| Смешанные (полиэфир 76%/хлопок 24%) | 0,038                    | 0,046 | 0,057 | 0,079 | 0,054 | 0,034 | 0,023 |
| Смешанные (полиэфир 47%/хлопок 53%) | 0,068                    | 0,127 | 0,169 | 0,153 | 0,131 | 0,118 | 0,086 |
| Смешанные (полиэфир 77%/хлопок 23%) | 0,179                    | 0,187 | 0,196 | 0,217 | 0,164 | 0,131 | 0,115 |

У тканей из асбестовых волокон не наблюдается изменение адгезионных свойств по отношению к цементному камню. Достаточно эффективной, с точки зрения увеличения адгезионных свойств, явля-

ется обработка тканей из синтетических волокон, где рост адгезии достигает 20%, по сравнению с необработанными образцами. Максимально высокие показатели прочности сцепления у тканей из полиэфирных и полиамидных волокон наблюдаются при 45 секундной модификации их поверхности (рис. 5.14). Менее эффективной оказалась обработка тканей из волокон триацетата. Рост адгезии к цементному камню составил лишь 3%. Такой незначительный рост адгезии можно объяснить, по-видимому, строением ткани, типом ее переплетения, которые не позволяют строительному композиту в полной мере взаимодействовать с поверхностным слоем волокон.

Рост прочности сцепления с цементным камнем наблюдается и у тканей из натуральных волокон (рис. 5.15). Максимальные показатели можно видеть при их обработке тлеющим разрядом переменного тока в течение 45 секунд. Рост их адгезии составил 20-30%.

Аналогичная ситуация наблюдается и при модификации поверхности тканей из смешанных волокон, отличающихся процентным содержанием хлопка и полиэфира. Максимально эффективное время их обработки составило 45 секунд, при этом прочность сцепления с цементным камнем выросла по сравнению с необработанными образцами до 2 раз.

Изменение адгезионных характеристик тканей из волокон по отношению к гипсовому камню представлены в табл. 5.8 и на рис. 5.16, 5.17. Из приведенных данных видно что, модификация тканей из армирующих волокон тлеющим разрядом позволяет улучшить их адгезионные характеристики к строительной матрице на основе гипса аналогично цементному вяжущему.

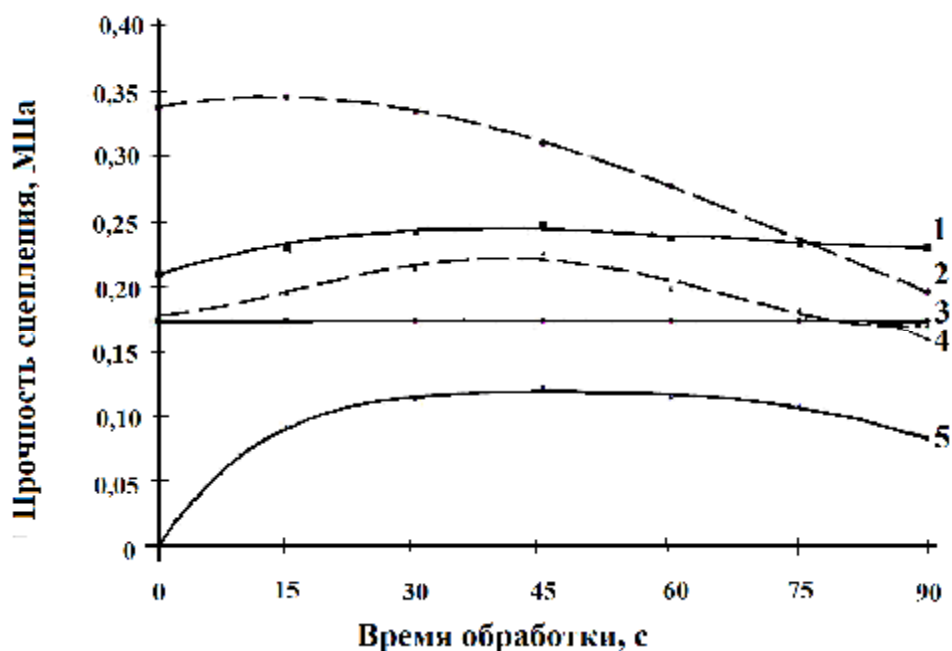


Рис. 5.14. Изменение прочности сцепления тканей из неорганических и полимерных волокон с цементным камнем в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом: 1 - полиамидных; 2 - триацетатных; 3 - асбестовых; 4 - полиэфирных; 5 - стеклянных

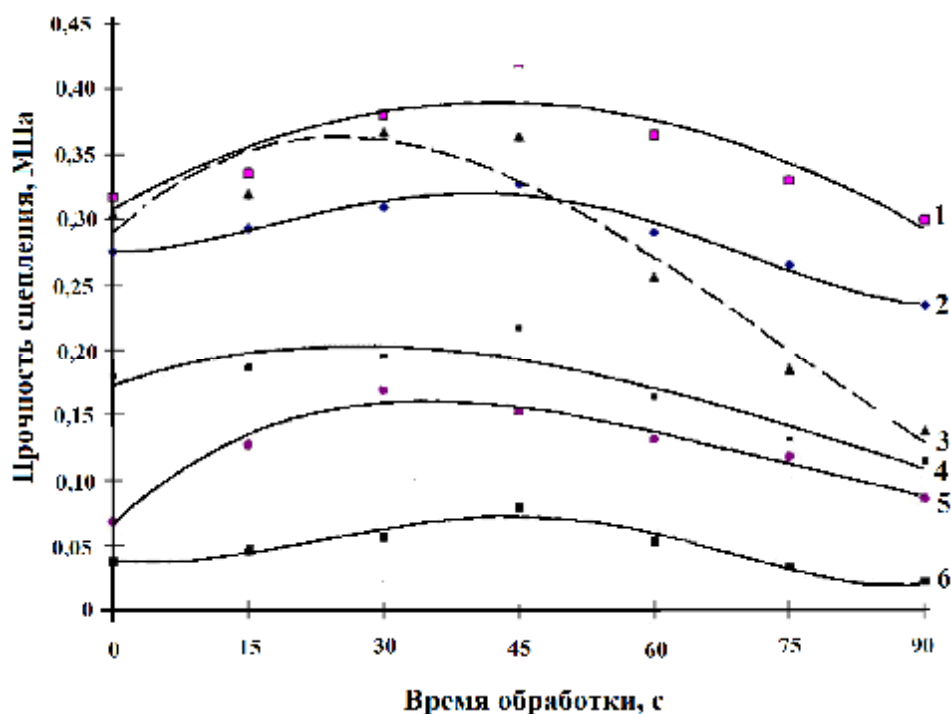


Рис. 5.15. Изменение прочности сцепления тканей из натуральных и смешанных волокон с цементным камнем в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом: 1 - смешанных (полиэфир 77%/ хлопок 23%); 2 - хлопковых; 3 - льняных; 4 - хлопковых отбел.; 5 - смешанных (полиэфир 47%/ хлопок 53%); 6 - смешанных (полиэфир 76%/ хлопок 24%)

Таблица 5.8

Прочность сцепления тканей, обработанных тлеющим разрядом,  
с гипсовым камнем

| Вид ткани                           | Прочность сцепления, МПа |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                     | Время обработки, с       |       |       |       |       |       |       |
|                                     | 0                        | 15    | 30    | 45    | 60    | 75    | 90    |
| Стеклянные                          | 0                        | 0,07  | 0,087 | 0,133 | 0,126 | 0,119 | 0,09  |
| Асбестовые                          | 0,135                    | 0,135 | 0,135 | 0,135 | 0,135 | 0,135 | 0,135 |
| Полиэфирные                         | 0                        | 0,039 | 0,07  | 0,09  | 0,118 | 0,117 | 0,114 |
| Полиамидные                         | 0                        | 0,09  | 0,16  | 0,184 | 0,193 | 0,178 | 0,154 |
| Триацетатные                        | 0,264                    | 0,286 | 0,258 | 0,236 | 0,21  | 0,176 | 0,122 |
| Хлопковые                           | 0,12                     | 0,191 | 0,263 | 0,276 | 0,286 | 0,257 | 0,2   |
| Льняные                             | 0,137                    | 0,193 | 0,254 | 0,358 | 0,241 | 0,171 | 0,123 |
| Хлопковые отб.                      | 0,132                    | 0,158 | 0,196 | 0,245 | 0,224 | 0,192 | 0,17  |
| Смешанные (полиэфир 76%/хлопок 24%) | 0,024                    | 0,035 | 0,043 | 0,082 | 0,063 | 0,057 | 0,049 |
| Смешанные (полиэфир 47%/хлопок 53%) | 0,059                    | 0,108 | 0,125 | 0,145 | 0,126 | 0,097 | 0,073 |
| Смешанные (полиэфир 77%/хлопок 23%) | 0,134                    | 0,147 | 0,165 | 0,181 | 0,167 | 0,146 | 0,124 |

Высокие показатели адгезии к гипсу наблюдаются у тканей из волокон полиэфира и полиамида при обработке 60 секунд, и составляют до 100% по сравнению с 15 секундной модификацией (рис. 5.16). Адгезия ткани из волокон триацетата при 15 секундной обработке возросла на 10% по сравнению с необработанными образцами, дальнейшая обработка ухудшила эти показатели.

Действие тлеющего разряда на поверхность натуральных волокон позволило повысить их прочность сцепления с гипсовым камнем, по сравнению с необработанными образцами, от 2 до 2,5 раз при модификации в течение 30-45 секунд. После модификации тканей из

смешанных волокон их прочность сцепления со строительным композитом на основе гипсового вяжущего возросла до 2,5 раз.

Прочность сцепления строительной матрицы с армирующими волокнами во многом зависит от их гидрофильных свойств, причем максимальное их увеличение не всегда приводит к росту адгезии, поэтому для разных типов волокон можно выделить доминирующие.

Так, максимальные показатели водопоглощения минеральных стеклянных волокон наблюдаются при 45-60 секундной обработке тлеющим разрядом. Модификация свыше 45 секунд не приводит к росту их капиллярного подъема и значительному снижению времени смачиваемости. Максимальную адгезию минеральных волокон к портландцементному и гипсовому камню можно получить при их 45 секундной обработке, следовательно, на данный показатель оказывают влияние все исследованные гидрофильные характеристики.

Для синтетических волокон (полиэфир, полиамид) максимальные показатели водопоглощения и капиллярности достигаются при их обработке тлеющим разрядом в течение 60-75 секунд.

Модификация поверхности свыше 45 секунд не приводит к существенному увеличению смачиваемости и не увеличивает прочности сцепления с портландцементным и гипсовым камнем, поэтому можно сделать вывод, что уравнивание поверхностных энергий позволяет интенсифицировать процессы взаимодействия синтетических волокон с окружающей жидкой фазой строительной смеси. Для триацетатных волокон оптимальное время обработки составило 15 секунд.



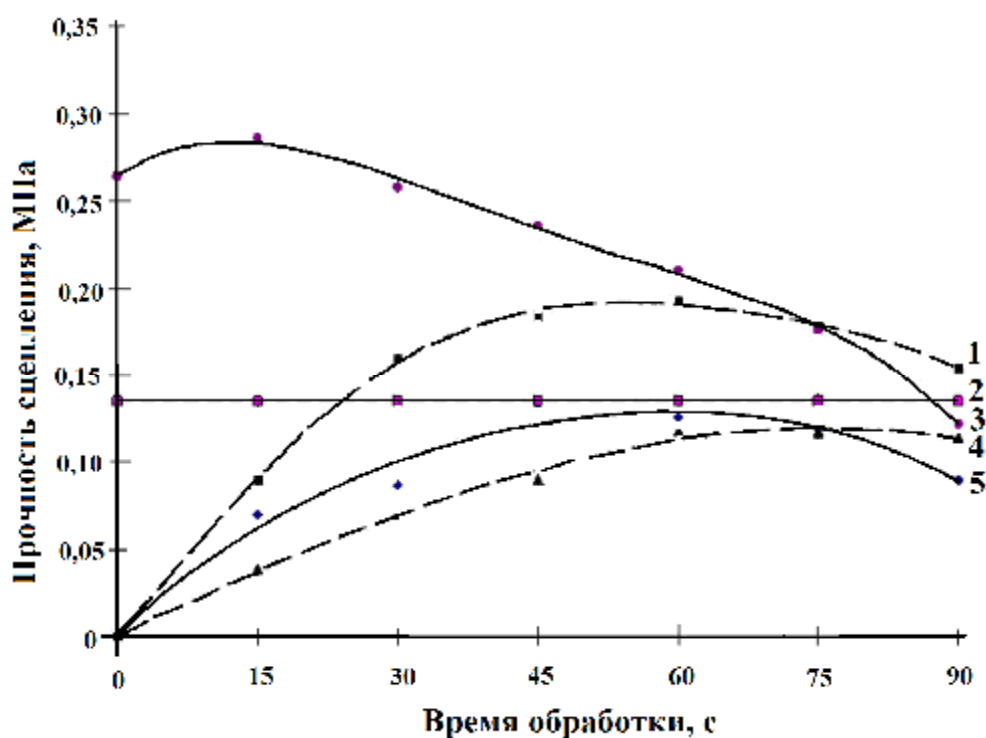


Рис. 5.16. Изменение прочности сцепления тканей из неорганических и полимерных волокон с гипсовым камнем в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом: 1- полиамидных; 2 - асбестовых; 3 – триацетатных; 4- полиэфирных; 5- стеклянных

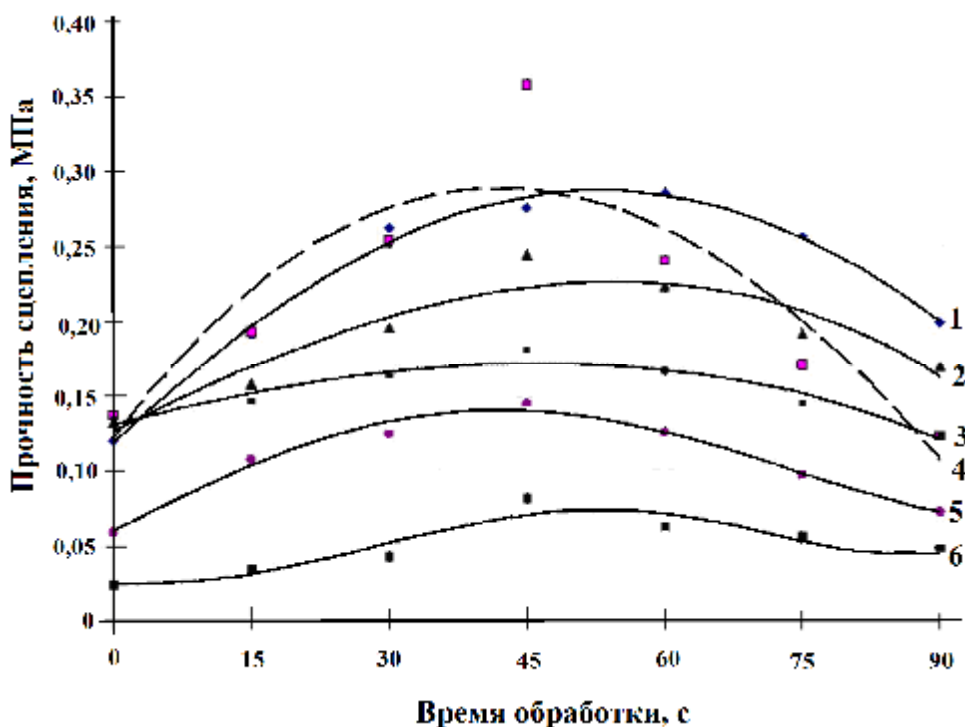


Рис. 5.17. Изменение прочности сцепления тканей из натуральных и смешанных волокон с гипсовым камнем в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом: 1- хлопковых; 2- льняных; 3- хлопковых отбел.; 4 - смешанных (полиэфир 77%/ хлопок 23%); 5 - смешанных (полиэфир 47%/ хлопок 53%); 6 - смешанных (полиэфир 76%/ хлопок 24%)

Аналогичные зависимости характерны для обработки натуральных волокон. По своей природе и структуре в немодифицированном состоянии они имеют высокие показатели водопоглощения и капиллярности, следовательно, основным фактором увеличения их адгезии к строительной матрице послужило ускорение смачиваемости вследствие воздействия на их поверхность тлеющего разряда.

При исследовании изменения прочности сцепления смешанных волокон со строительным композитом следует рассматривать свойства составляющих компонентов.

#### **5.4. Влияние модификации волокон фибробетона тлеющим разрядом на свойства цементного и гипсового камня**

Для оптимального решения вопросов, связанных с применением тлеющего разряда для модификации армирующих волокон фибробетонов, необходимо рассмотреть его физико-химические свойства и основные физико-механические характеристики, определяющие возможность использования этого материала в тех или иных конкретных эксплуатационных условиях, такие как предел прочности при изгибе, предел прочности при сжатии, водопоглощение.

Для анализа состава и контроля процессов, происходящих в фибробетоне, армированном модифицированными тлеющим разрядом волокнами, проводились исследования термическими методами на границе «бетон-волокно». Термические методы анализа [157] служат для исследования физических превращений и химических реакций, происходящих в химических соединениях под влиянием тепла. Под действием температуры в химических реакциях, при изменении со-

стояния или превращениях фазы происходит изменение внутреннего теплосодержания системы. Такие изменения могут быть обнаружены методом дифференциально-термического анализа. Реакции под действием тепла во многих случаях связаны также с изменением веса, что может быть обнаружено при помощи термогравиметрического метода [158].

#### ***5.4.1. Дифференциально-термический анализ (ДТА) бетона на основе цемента и гипса, армированного модифицированными тлеющим разрядом волокнами***

Дифференциально-термический анализ (ДТА) бетона на основе цемента и гипса, армированного модифицированными тлеющим разрядом волокнами, на границе «бетон-волокно» проводился на дериватографе Д-1500 фирмы Паулик - Паулик - Эрдей. Фиксировались кривые изменения температуры (Т), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). С помощью ДТА определялось изменение кристаллической структуры бетона, содержание воды, выгорание органических остатков, разложение соединений.

Для изготовления образцов фибробетона использовался сырьевой состав: соотношение воды и цемента (В/Ц) 0,37. Армирование модифицированными волокнами составило 2% по массе материала. Такой состав был принят согласно рекомендациям, изложенным в ряде работ [148, 159, 160].

Из образцов гидратированного портландцемента М500, заформованных по способу, показанному на рис. 5.2,а, с контактной зоны «бетон-волокно» отбирались пробы на глубину не более 1,5 мм и расти-

рались до крупности частиц 0,08 мм. Волокнистый материал был обработан тлеющим разрядом переменного тока при параметрах: давление воздуха в рабочей зоне 150 Па, сила тока 200 мА, время обработки 45 секунд.

Таблица 5.9

Эффекты дериватограммы проб цементного камня, армированного стеклянными волокнами, с границы «бетон-волокно»

| Вид образцов   | Начальная масса, мг | Температурные интервалы, °С |         |         | Общая потеря массы, % |
|--|---------------------|-----------------------------|---------|---------|-----------------------|
|  |                     | Уменьшение массы, %         |         |         |                       |
|  |                     | Изменение энергии           |         |         |                       |
| Фибробетон, армированный немодифицированными волокнами | 1363                | 20-160                      | 160-570 | 570-800 | 6,16                  |
|  |                     | 40                          | 29      | 31      |                       |
|  |                     | Погл.*                      | Погл.   | Погл.   |                       |
| Фибробетон, армированный модифицированными волокнами   | 1397                | 20-160                      | 160-570 | 570-800 | 5,94                  |
|  |                     | 37                          | 28      | 35      |                       |
|  |                     | Погл.                       | Погл.   | Погл.   |                       |

\* - поглощение энергии.

На рис. 5.18 показаны результаты дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГ), термогравиметрического (термовесового) анализа (ТГ), дериватограммы (ДТА) гидратированного портландцемента с границы «бетон - стекловолокно». На рис. 5.19 приведены результаты исследований с границы «бетон - натуральное (хлопковое) волокно». На рис. 5.20 показаны дериватограммы с границы «бетон – смешанные (полиэфир/хлопок) волокна».

Общее изменение массы вычисляли по формуле, %:

$$\frac{m_n - m_{np}}{m_n} \cdot 100, \quad (5.2)$$

где  $m_n$  — начальная масса образца, г;  $m_{np}$  — масса прокаленного образца, г.

Потерю влаги определяли по формуле, %:  $\frac{m_n - m_1}{m_1} \cdot 100$ , .....(5.3)

где  $m_1$  — масса образца при температуре 110– 140<sup>0</sup>С.

На представленных дериватограммах значения кривых при температурах от 0 до 100 <sup>0</sup>С характеризуют изменения в количестве физически связанной воды. При температуре от 100 до 160<sup>0</sup>С происходит дегидратация гидросульфоалюмината кальция, от 180 до 220<sup>0</sup>С - дегидратация ферритов и алюминатов кальция, от 300 до 400<sup>0</sup>С – изменение в содержании органических примесей. Разрушение кристаллической решетки цементного камня вследствие потери влаги гидратом кальция с образованием свободной группы СаО наблюдается при температурах от 400 до 550<sup>0</sup>С [161]. Нагрев свыше 550<sup>0</sup>С сопровождается процессами преобразования и разло–

Таблица 5.10

Эффекты дериватограммы проб цементного камня, армированного натуральными (хлопок) волокнами, с границы «бетон-волокно»

| Вид образцов   | Начальная масса, мг | Температурные интервалы, <sup>0</sup> С |         |         | Общая потеря массы, % |
|--|---------------------|---|---------|---------|-----------------------|
|  |                     | Уменьшение массы, %                     |         |         |                       |
|  |                     | Изменение энергии                       |         |         |                       |
| Фибробетон, армированный немодифицированными волокнами | 1237                | 20-160                                  | 160-570 | 570-800 | 5,58                  |
|  |                     | 39                                      | 28      | 33      |                       |
|  |                     | Погл.                                   | Погл.   | Погл.   |                       |
| Фибробетон, армированный модифицированными волокнами   | 1136                | 100-150                                 | 160-570 | 510-800 | 4,75                  |
|  |                     | 33                                      | 29      | 38      |                       |
|  |                     | Погл.                                   | Погл.   | Погл.   |                       |

\* - поглощение энергии.

Таблица 5.11

Эффекты дериватограммы проб цементного камня,  
армированного смешанными (полиэфир 76%/хлопок 24%)  
волокнами, с границы «бетон-волокно»

| Вид образцов   | Началь-<br>ная мас-<br>са, мг | Температурные интервалы, °С |         |         | Общая<br>потеря<br>массы, % |
|--|-------------------------------|-----------------------------|---------|---------|-----------------------------|
|  |                               | Уменьшение массы, %         |         |         |                             |
|  |                               | Изменение энергии           |         |         |                             |
| Фибробетон, армиро-<br>ванный немодифици-<br>рованными волокнами | 1607                          | 20-160                      | 160-570 | 570-650 | 5,60                        |
|  |                               | 37                          | 28      | 35      |                             |
|  |                               | Погл.*                      | Погл.   | Погл.   |                             |
| Фибробетон, армиро-<br>ванный модифициро-<br>ванными волокнами   | 1579                          | 20-160                      | 160-570 | 570-650 | 4,94                        |
|  |                               | 33                          | 27      | 40      |                             |
|  |                               | Погл.                       | Погл.   | Погл.   |                             |

\* - поглощение энергии.

жения клинкерных минералов. Оценка качественных и количественных изменений, протекающих в бетоне под действием температуры, представлена в табл. 5.9 – 5.11. На рис. 5.18 показаны дериватограммы проб с границы «цементный камень - стекловолокно», снятых с немодифицированных и модифицированных тлеющим разрядом волокон. Дериватографические данные показывают, что основное количество теплоты, эндоэффекты от 30 до 160°С, расходуется на удаление физически связанной воды. Из данных видно, что в структуре проб, отобранных с границы «цементный камень – модифицированное стеклянное волокно», наблюдается почти на 3% меньшее содержание воды, по сравнению с пробами «цементный камень – немодифицированное волокно». Это связано с увеличением сорбции воды затворения к поверхности армирующих волокон на стадии формирования, что вызвано увеличением удельной поверхности фибр за счет травления. Эндоэффекты, приходящиеся на интервал от 200 до 500

$S^0$ , свидетельствуют о разложении и выгорании органических примесей, дальнейший рост температуры приводит к разложению клинкерных минералов. На этих промежутках не наблюдается различия между дериватограммами проб.

Аналогичные результаты видно на дериватограммах цементного камня, полученных с границы «цементный камень – натуральное волокно» (рис. 5.19). При травлении натуральных фибр тлеющим разрядом в большей степени на их сорбционные свойства оказывает влияние образование в поверхностном слое развитой системы микропор. Наблюдается снижение на 6% количества связанной воды.

Добавление синтетических волокон – смешанные волокна (полиэфир 76%/ хлопок 24%) - способствует снижению сорбции воды затворения из строительного композита.

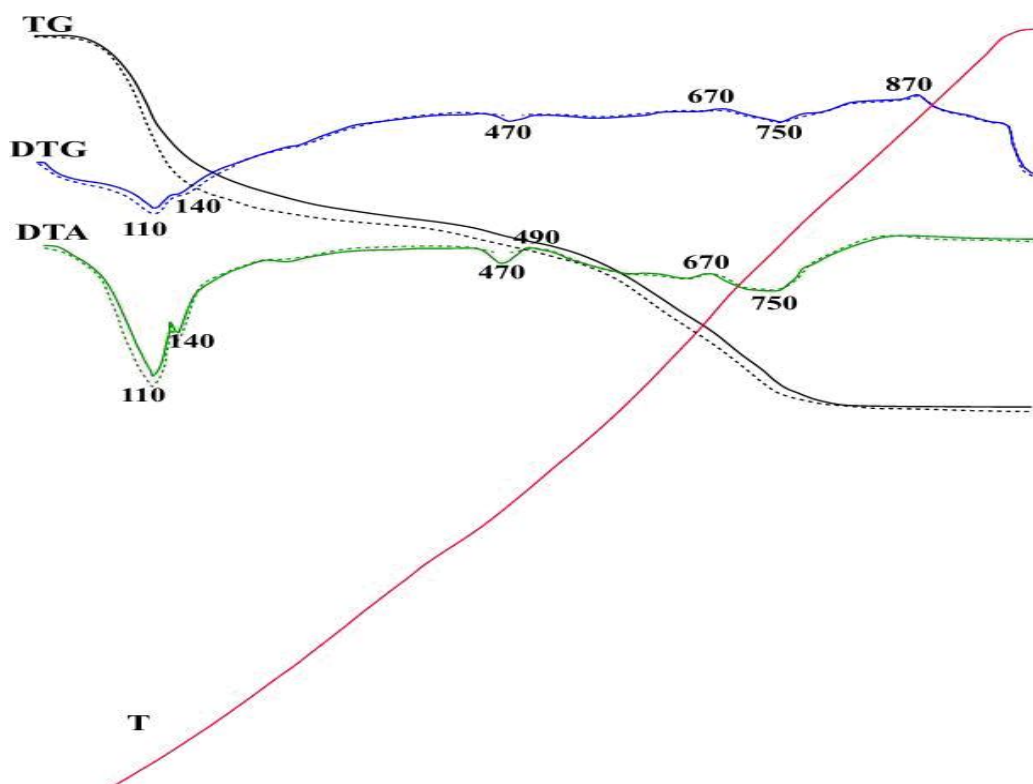


Рис. 5.18. Дериватограмма цементного камня на границе «бетон-волокно», армированного модифицированными (—) и немодифицированными (---) тлеющим разрядом в течение 45 секунд стеклянными волокнами

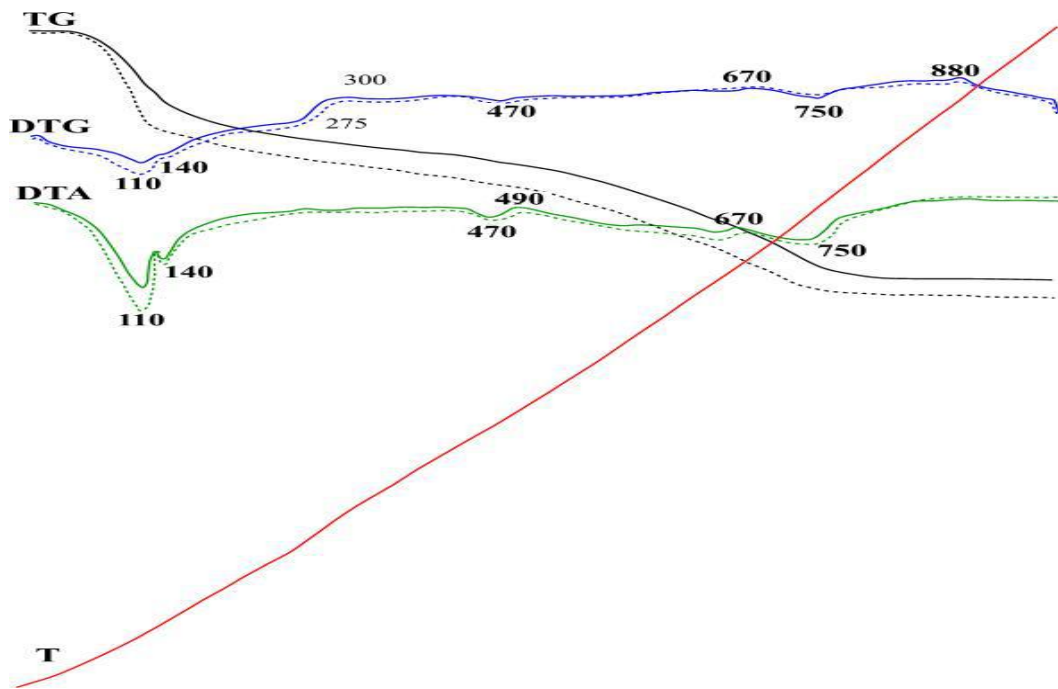


Рис. 5.19. Дериватограмма цементного камня на границе «бетон-волокно», армированного модифицированными (—) и немодифицированными ( - - - ) тлеющим разрядом в течение 45 секунд натуральными (хлопок) волокнами

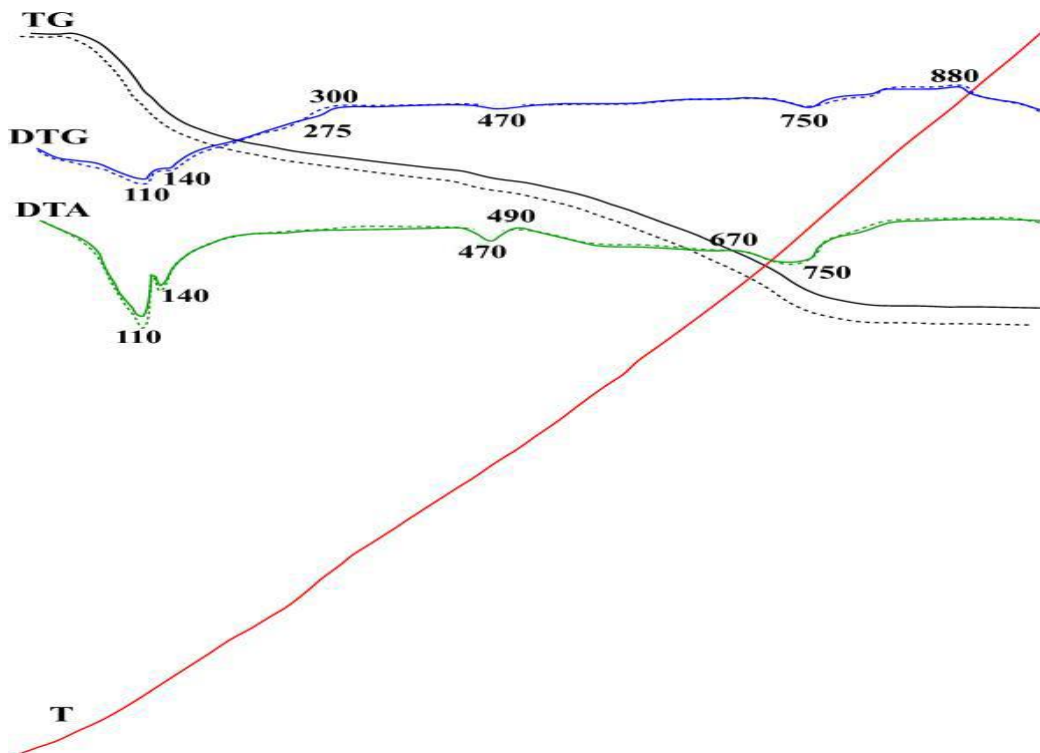


Рис. 5.20. Дериватограмма цементного камня на границе «бетон-волокно», армированного модифицированными (—) и немодифицированными ( - - - ) тлеющим разрядом в течение 45 секунд смешанными (полиэфир 76%/ хлопок 24%) волокнами



Из представленных на рис. 5.20 и в табл. 5.11 дериватографических данных видно, что в структуре проб, отобранных с границы «цементный камень – модифицированные смешанные волокна», содержится на 4% меньше физически связанной воды, по сравнению с пробами «цементный камень – немодифицированные смешанные волокна».

При проведении дифференциально-термического анализа бетона на границе «гипсовый камень - волокно», армированного модифицированными тлеющим разрядом волокнами, с контактной зоны «камень - волокно» отбирались пробы на глубину не более 1,5 мм и растирались до крупности частиц 0,08 мм. Волокнистый материал был обработан тлеющим разрядом переменного тока при параметрах: давление воздуха в рабочей зоне 200 Па, сила тока 200 мА, время обработки 45 секунд.

На рис. 5.21 показаны результаты дифференциально термогравиметрического анализа (ДТГ), термогравиметрического (термовесового) анализа (ТГ), дериватограммы (ДТА) гипсового камня с границы «бетон - стекловолокно». На рис. 5.22 приведены результаты исследований с границы «бетон - натуральное (хлопковое) волокно». На рис. 5.23 показаны дериватограммы с границы «бетон – смешанные (полиэфир/хлопок) волокна».

На представленных дериватограммах изменения кривых от 0 до 160 °С характеризуют изменения в количестве физически связанной воды. На протяжении этого процесса происходит начальный этап структурных фазовых превращений с разложением двуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , появляется фаза  $\text{CaSO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  [151]. Дальнейшее Экстремумы кривых при температуре от 300 до 400 °С характеризуют

тремумы кривых при температуре от 300 до 400 °С характеризуют изменение в содержании органических примесей. Нагревание свыше 500 °С ведет к процессам преобразования и разложения минерала CaSO<sub>4</sub>.

Оценка качественных и количественных изменений, протекающих в гипсовом камне, проводилась аналогично исследованию цементного камня и представлена в табл. 5.12 – 5.14.

Из данных рис. 5.21 видно, что в структуре проб, отобранных с границы «гипсовый камень – модифицированное стеклянное волокно», наблюдается почти на 3% меньшее содержание физически связанной воды (табл. 5.12), по сравнению с пробами «гипсовый камень – немодифицированное стеклянное волокно».

Таблица 5.12

Эффекты дериватограмм гипсового камня, армированного стеклянными волокнами, с границы «бетон-волокно»

| Вид образцов   | Начальная масса, мг | Температурные интервалы, °С |         |         | Общая потеря массы, % |
|--|---------------------|-----------------------------|---------|---------|-----------------------|
|  |                     | Уменьшение массы, %         |         |         |                       |
|  |                     | Изменение энергии           |         |         |                       |
| Фибробетон, армированный немодифицированными волокнами | 621                 | 20-160                      | 160-570 | 570-800 | 24,80                 |
|  |                     | 69                          | 10      | 21      |                       |
|  |                     | Погл.*                      | Выд.    | Погл.   |                       |
| Фибробетон, армированный модифицированными волокнами   | 520                 | 20-160                      | 160-570 | 570-800 | 22,3                  |
|  |                     | 66                          | 11      | 23      |                       |
|  |                     | Погл.                       | Выд.    | Погл.   |                       |

\* - поглощение энергии.

Как и в случае с цементным вяжущим, это связано с увеличением сорбции воды затворения к поверхности модифицированных фибр на стадии формования. Уменьшение массы проб на интервале температур от 200 до 500 С<sup>0</sup> характеризует разложение двухводного гипса и

выгорание органических примесей, дальнейший рост температуры приводит к разложению минерала  $\text{CaSO}_4$ .

При исследовании проб с границы «гипсовый камень – синтетическое волокно» (рис. 5.22) установлено увеличение сорбции воды к волокнам на 4% (табл. 5.13), что вызвано увеличением их удельной поверхности за счет травления.

Таблица 5.13

Эффекты дериватограмм гипсового камня, армированного синтетическими (полиэфирными) волокнами, с границы «бетон-волокно»

| Вид образцов   | Начальная масса, мг | Температурные интервалы, °С |         |         | Общая потеря массы, % |
|--|---------------------|-----------------------------|---------|---------|-----------------------|
|  |                     | Уменьшение массы, %         |         |         |                       |
|  |                     | Изменение энергии           |         |         |                       |
| Фибробетон, армированный немодифицированными волокнами | 492                 | 20-160                      | 160-570 | 570-800 | 25,81                 |
|  |                     | 71                          | 12      | 17      |                       |
|  |                     | Погл.*                      | Выд.    | Погл.   |                       |
| Фибробетон, армированный модифицированными волокнами   | 562                 | 20-160                      | 160-570 | 570-800 | 21,53                 |
|  |                     | 67                          | 13      | 20      |                       |
|  |                     | Погл.                       | Выд.    | Погл.   |                       |

- - поглощение энергии.

Дериватографические данные (табл. 5.14 и рис. 5.23) показывают, что модификация натуральных (хлопок) армирующих волокон тлеющим разрядом привела к 5% увеличению сорбции воды из гипсового теста. В данном случае важным является увеличение гидрофильных характеристик фибр водопоглощения, капиллярности и пр.

Таблица 5.14

Эффекты дериватограммы проб гипсового камня, армированного натуральными (хлопок) волокнами, с границы «бетон-волокно»

| Вид образцов   | Начальная масса, мг | Температурные интервалы, °С |         |         | Общая потеря массы, % |
|--|---------------------|-----------------------------|---------|---------|-----------------------|
|  |                     | Уменьшение массы, %         |         |         |                       |
|  |                     | Изменение энергии           |         |         |                       |
| Фибробетон, армированный немодифицированными волокнами | 488                 | 20-160                      | 160-570 | 570-650 | 29,71                 |
|  |                     | 79                          | 9       | 12      |                       |
|  |                     | Погл.*                      | Погл.   | Погл.   |                       |
| Фибробетон, армированный модифицированными волокнами   | 435                 | 20-160                      | 160-570 | 570-650 | 22,53                 |
|  |                     | 74                          | 9       | 17      |                       |
|  |                     | Погл.                       | Погл.   | Погл.   |                       |

\* - поглощение энергии.

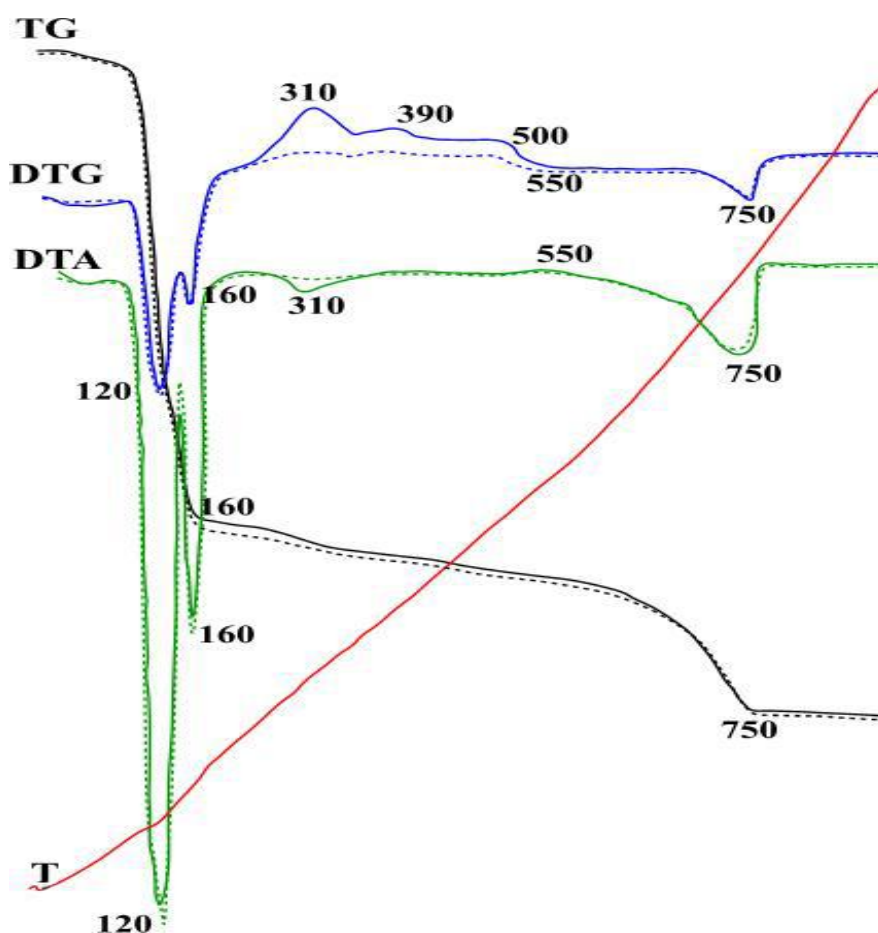


Рис. 5.21. Дериватограмма гипсового камня на границе «бетон-волокно», армированного модифицированными ( ---- ) и немодифицированными ( - - - ) тлеющим разрядом в течение 45 секунд стеклянными волокнами

Дериватографические исследования показали, что обработка армирующих волокон тлеющим разрядом переменного тока промышленной частоты влияет на структуру строительного композита на границе «бетон – волокно», причем изменения, в основном, происходят в количестве физически связанной воды. Степень структурных изменений, зависит от вида используемых для армирования фибр, так как волокна имеют неодинаковое химическое происхождение и физическую структуру, тлеющий разряд оказывает на их поверхность различное действие.

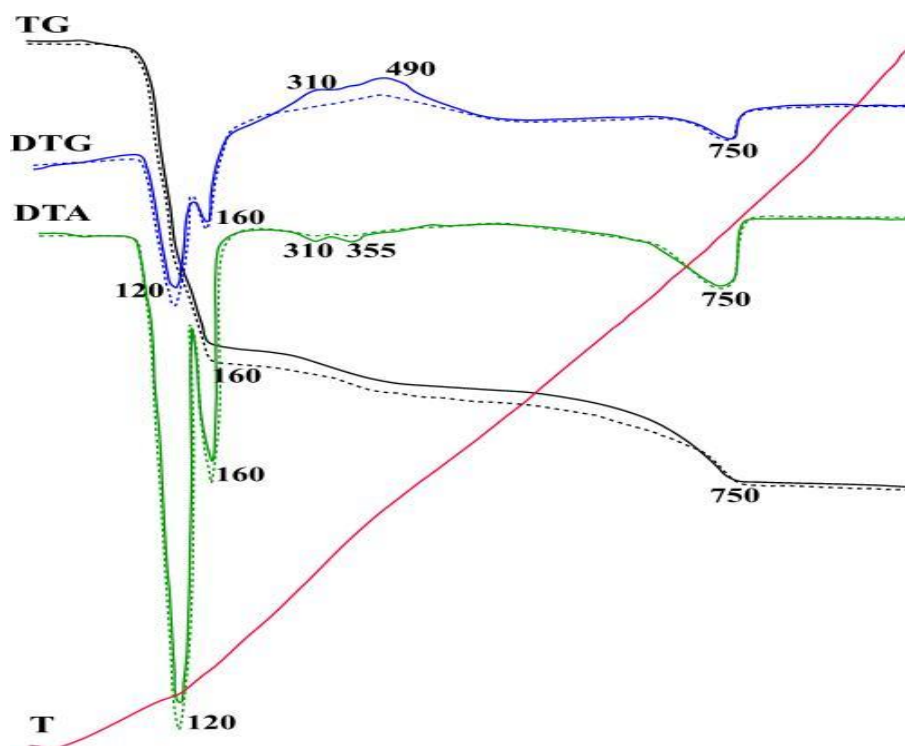


Рис. 5.22. Дериватограмма гипсового камня на границе «бетон-волокно», армированного модифицированными ( ---- ) и немодифицированными ( - - - ) тлеющим разрядом в течение 45 секунд волокнами полиэфира

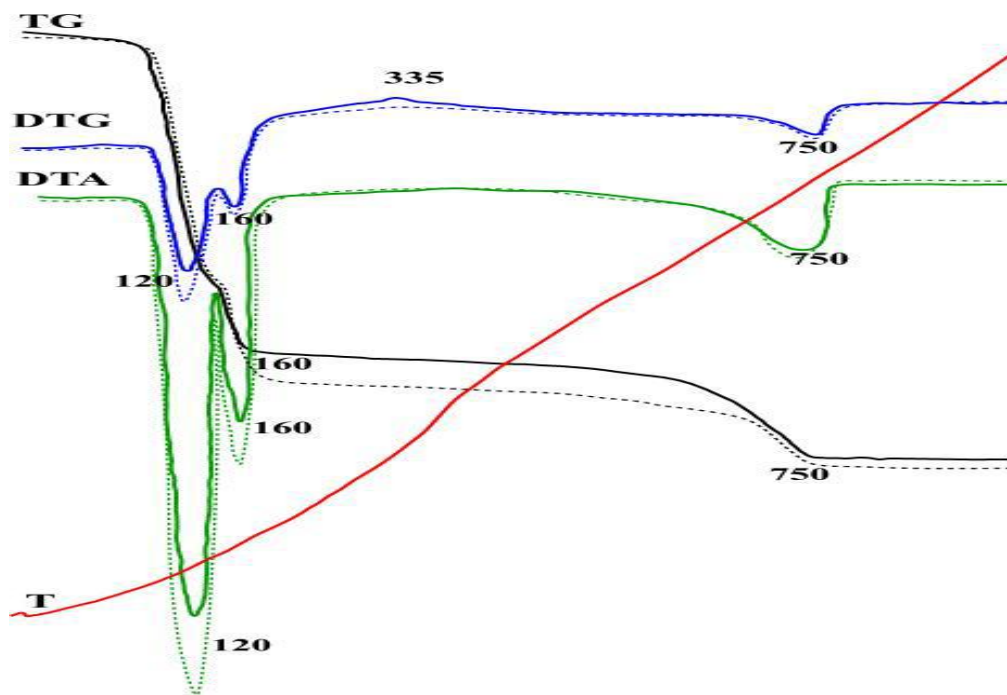


Рис. 5.23. Дериватограмма гипсового камня на границе «бетон-волокно», армированного модифицированными (----) и немодифицированными (- - -) тлеющим разрядом в течение 45 секунд натуральными (хлопок) волокнами

Также стоит заметить, что структурные изменения, происходящие при оптимальном времени действия разряда, невелики и не оказывают существенного действия на свойства строительного композита.

Большое значение имеет время действия тлеющего разряда. Интенсивная обработка в течение продолжительного времени может отрицательно отразиться на структуре строительного композита, что приведет к ухудшению его физических свойств.

Структурные изменения на границе «бетон – волокно» имеют одинаковый характер как при использовании гидравлического вяжущего (цемент), так и воздушного (гипс). Однако количественные показатели различны ввиду их физических и химических свойств.

#### ***5.4.2. Фазовый рентгеновский анализ структуры фибробетона, армированного модифицированными волокнами, на границе «бетон-волокно»***

Для исследования состава фибробетона на основе цементного и гипсового вяжущего, армированного модифицированными тлеющим разрядом волокнами, был проведен анализ кристаллических фаз на границе «бетон-волокно».

Провести такое исследование позволяет рентгеновский фазовый метод [162-164]. Этот метод наиболее применим, по сравнению с другими рентгеновскими методами: - нейтронографическим, электронографическим. Это обусловлено тем, что многие технически важные материалы чаще всего находятся в поликристаллическом состоянии, и только в таком состоянии возможно изучение их структуры и свойств.

Рентгенография поликристаллических образцов позволяет производить структурный анализ несложных структур, определять координаты атомов в элементарной ячейке. Это определение параметров элементарной ячейки вещества, состояния твердого тела (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями), исследование фазовых переходов, фазового состава вещества (качественный и количественный анализы).

Фазовый рентгеновский анализ производился на дифрактометре ДРОН-2,0 порошковым методом Дебая-Шерера. Съёмки образцов вели на излучении медного анода Cu с длиной волны  $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ . Расшифровка рентгенограмм производилась по таблицам [165-167].

Фазовый рентгеновский анализ цементного камня, армированного модифицированными волокнами, проводился на границе «бетон-волокно». Пробы отбирались из образцов заформованных по способу, показанному на рис. 5.2,а, с контактной зоны «цементный камень - волокно» на глубине не более 1,5 мм.

В качестве моделей армирующих волокон использовались: минеральные стеклянные, натуральные хлопковые, смешанные полиэфирно - хлопковые (76/24%). Волокнистый материал был обработан тлеющим разрядом переменного тока при параметрах: давление воздуха в рабочей зоне 150 Па, сила тока 200 мА, время обработки 45 секунд.

Из представленных на рис. 5.24 данных видно, что рентгенограммы проб, отобранных с границы «портландцементный камень – немодифицированные волокна» и «портландцементный камень – модифицированные волокна» практически идентичны.

Так, различия кривых 1 (армирование модифицированными стекловолокнами) и 2 (армирование немодифицированными стекловолокнами) проявляются только в интенсивности пиков клинкерных минералов  $\text{CaSO}_4$  (2,73) и  $\text{CaCO}_3$  (2,77). Незначительное снижение интенсивности пиков кристаллогидратов на кривой 4 может быть вызвано снижением количества воды. Дериватографическое исследование данных проб свидетельствует о том, что модификация волокон приводит лишь к незначительному снижению физически связанной воды и, следовательно, такие изменения не могут быть вызваны действием тлеющего разряда на армирующие волокна.



Аналогичные результаты наблюдаются при использовании натуральных (хлопковых) и смешанных (полиэфир/хлопок) волокон (рис. 5.24).

Фазовый рентгеновский анализ структуры гипсового камня, армированного модифицированными волокнами, на границе «бетон-волокно» также проводился на пробах, отобранных с контактной зоны «гипсовый камень - волокно» на глубине не более 1,5 мм. Использовались: минеральные (стеклянные), натуральные (хлопок), смешанные (полиэфир 76%/ хлопок 24%) волокна.

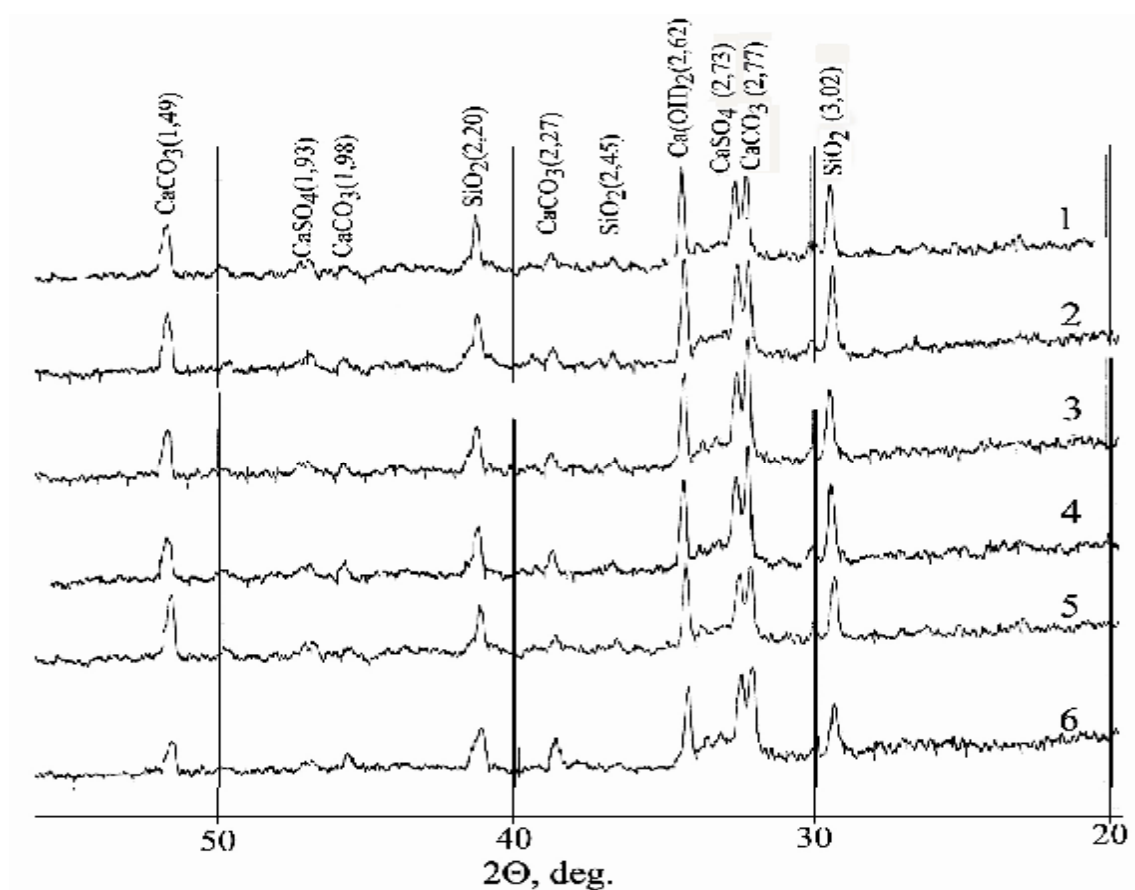


Рис. 5.24. Рентгенограммы цементного камня на границе «бетон – волокно»: 1 - армированного модифицированными стекловолокнами; 2 - армированного немодифицированными стекловолокнами; 3 - армированного модифицированными смешанными (полиэфир 76%/ хлопок 24%) волокнами; 4 - армированного немодифицированными смешанными (полиэфир 76%/ хлопок 24%) волокнами; 5 - армированного модифицированными хлопковыми волокнами; 6 - армированного немодифицированными хлопковыми волокнами

Исследование рентгенограмм (рис. 5.25) не показало существенных различий в структуре бетона с границы «гипсовый камень – немодифицированное волокно» и «гипсовый камень – модифицированное волокно». Снижение интенсивности одних пиков, характеризующих наличие двухводного гипса, компенсируется ростом интенсивности других.

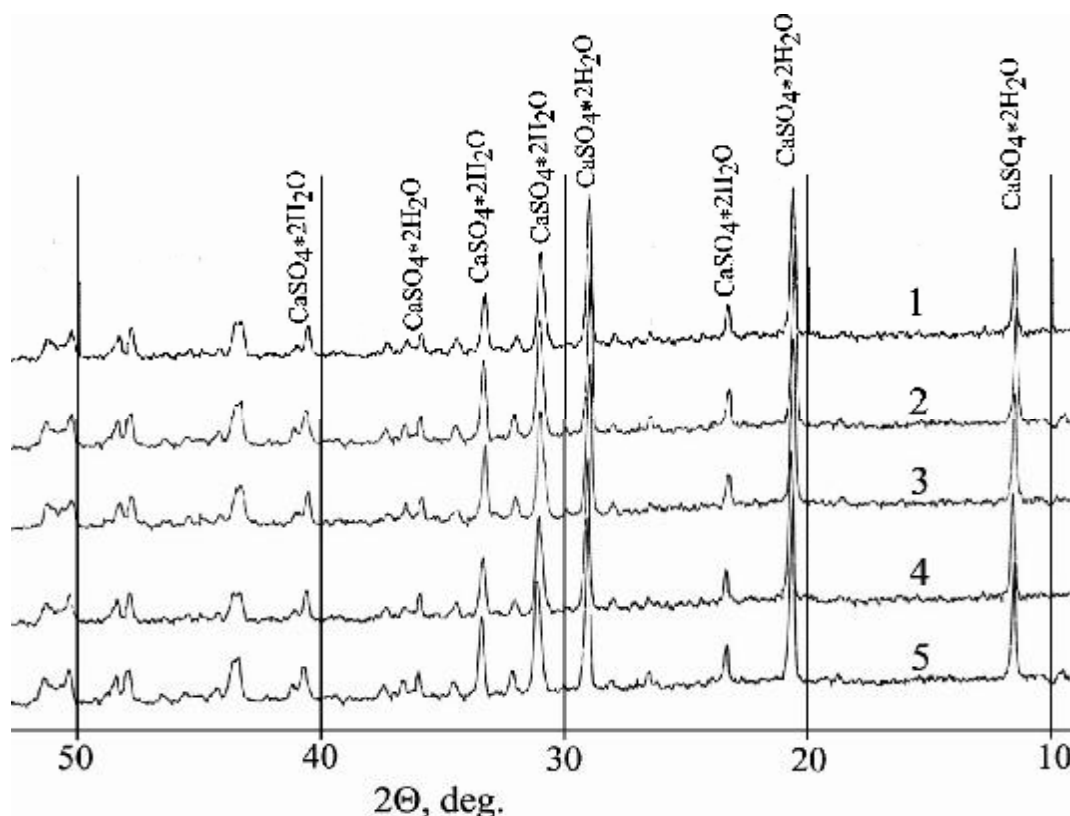


Рис. 5.25. Рентгенограммы гипсового камня на границе «бетон – волокно»:  
 1 - армированного модифицированными волокнами полиэфира;  
 2 - армированного немодифицированными волокнами полиэфира;  
 3 - армированного модифицированными смешанными (полиэфир 76%/ хлопок 24%) волокнами; 4 - армированного немодифицированными смешанными (полиэфир 76%/ хлопок 24%) волокнами; 5 - армированного модифицированными стекловолокнами

По полученным результатам рентгенофазового анализа можно заключить, что армирование бетонов как на основе портландцементно-

го, так и гипсового вяжущего модифицированными, при определенных параметрах, тлеющим разрядом волокнами не влечет за собой структурных изменений фибробетонов, которые могут отрицательно сказаться на его свойствах.

#### ***5.4.3. Предельная прочность при сжатии цементного и гипсового камня, армированного модифицированным волокном***

Оценка предела прочности при сжатии проводилась по ГОСТ 10180-90. Армирующие волокна обрабатывались в тлеющем разряде при давлении воздуха в рабочей зоне 150 Па, силе тока 200 мА, что соответствовало плотности  $1,5 \text{ мА/см}^2$ , время обработки составило 15-90 секунд.

Испытания на предел прочности при сжатии производили после твердения образцов на основе цемента в течение 28 суток, на основе гипса – 10 суток. Результаты приведены в табл. 5.15, 5.16 и на рис. 5.26 - 5.29.

Из представленных данных видно, что образцы, армированные необработанными тлеющим разрядом волокнами, имеют достаточно невысокий предел прочности при сжатии. Это объясняется тем, что необработанные волокна обладают низкой прочностью сцепления с цементным камнем, поэтому они не могут образовать единый прочный композит. Однако обработка армирующих стекловолокон тлеющим разрядом в течение 45 секунд позволила повысить предел прочности при сжатии образцов на основе цемента на 50% (рис. 5.26).

Аналогичная зависимость наблюдается при использовании гипса в качестве вяжущего (рис. 5.28), предел прочности при сжатии об-

разцов вырастает на 60%, по сравнению с образцами, армированными немодифицированными волокнами.

Таблица 5.15

Предел прочности при сжатии цементного камня, армированного модифицированными волокнами

| Вид волокна                         | Предел прочности при сжатии, МПа |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                                     | Время обработки, с               |      |      |      |      |      |      |
|                                     | 0                                | 15   | 30   | 45   | 60   | 75   | 90   |
| Стеклянные                          | 38,9                             | 42,1 | 48,9 | 58,4 | 68,2 | 69,5 | 69,6 |
| Асбестовые                          | 51                               | 51   | 51   | 51   | 51   | 51   | 51   |
| Полиэфирные                         | 39,4                             | 43,7 | 46,3 | 51,8 | 57,7 | 49,6 | 39,7 |
| Полиамидные                         | 39                               | 44,8 | 53,5 | 61,4 | 56,1 | 49,7 | 42,3 |
| Триацетатные                        | 41,4                             | 56,7 | 51,4 | 48,6 | 41,5 | 34,4 | 29,6 |
| Хлопковые                           | 42,8                             | 47,3 | 58,8 | 57,4 | 45,9 | 41,2 | 34,6 |
| Льняные                             | 37,1                             | 41,7 | 57,6 | 59,3 | 44,9 | 35,5 | 29,1 |
| Хлопковые отб.                      | 46,1                             | 52,3 | 58,8 | 66   | 64,6 | 47,8 | 41,7 |
| Смешанные (полиэфир 76%/хлопок 24%) | 41,3                             | 44,5 | 55,9 | 52,9 | 46,3 | 43,5 | 37,2 |
| Смешанные (полиэфир 47%/хлопок 53%) | 38,4                             | 42,9 | 55,2 | 60,8 | 45,5 | 39,9 | 32,3 |
| Смешанные (полиэфир 77%/хлопок 23%) | 46,2                             | 54,4 | 62,2 | 69,6 | 67,2 | 53,6 | 38,9 |

Как было сказано выше, в процессе действия тлеющего разряда переменного тока происходит изменение рельефа поверхности стекловолокон, увеличивается удельная поверхность контакта со строительным раствором. Это позволяет цементному и гипсовому камню образовывать с армирующими стекловолокнами более плотный строительный композит. Дальнейшая обработка волокон приводит к незначительному росту предела прочности образцов при сжатии.

Похожие зависимости наблюдаются при модификации тлеющим разрядом поверхности армирующих синтетических волокон полиэфира и полиамида. Как в случае с гидравлическим, так и с воздушным вяжущим оптимальное время модификации волокон составляет 45 секунд (рис. 5.26, 5.28). При этом предел прочности образцов, армированных такими волокнами, при сжатии увеличивается на 40% для цементного и почти на 60% для гипсового вяжущего. Отметим, что данные зависимости имеют экстремальный характер. Обработка армирующих волокон свыше 45 секунд приводит к снижению предела прочности образцов при сжатии. Это объясняется неодинаковым действием тлеющего разряда на различные виды волокон. В этом случае, кроме изменения рельефа поверхности синтетических волокон, происходит модификация поверхностного слоя в виде травления, с образованием сети микропор. При длительном воздействии плазмы эффект тлеющего разряда распространяется в глубь волокна, разрушая поверхностный слой. Это приводит к снижению прочности сцепления армирующих волокон со строительным материалом, что делает композит менее плотным, возникает излишний отток воды из строительного теста и т. д.

Для армирующих волокон триацетата оптимальное время модификации составляет 15 секунд, при этом предел прочности при сжатии образцов вырастает до 40% как при использовании в качестве вяжущего цемента (рис. 5.26), так и гипса (рис. 5.28). Увеличение времени дальнейшей обработки волокон также приводило к снижению прочности.

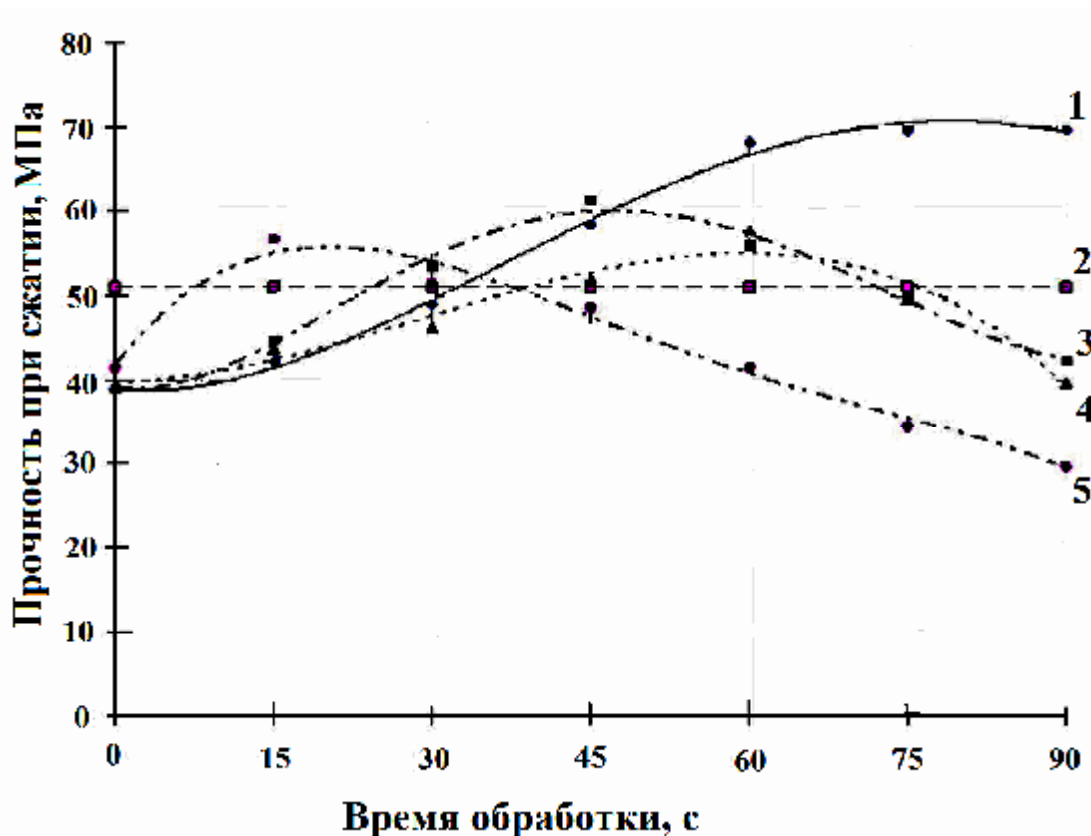


Рис. 5.26. Изменение предела прочности при сжатии цементного камня, армированного модифицированными минеральными и синтетическими волокнами: 1 - стеклянными; 2 - асбестовыми; 3 – полиамидными; 4 - полиэфирными; 5 - триацетатными

Натуральные (хлопковые, льняные) волокна обладают более рыхлой структурой, по сравнению с синтетическими. Однако и здесь наблюдаются аналогичные зависимости. Предел прочности при сжатии цементного (рис. 5.27) и гипсового (рис. 5.29) камня, армированного модифицированными в течение 45 секунд хлопковыми волокнами, увеличивается на 30%. Обработка армирующих льняных и отбеленных хлопковых волокон (рис. 5.27, 5.29) позволяет повысить предел прочности цементных и гипсовых композиций на 50-60%, по сравнению с образцами, армированными необработанными волокнами.

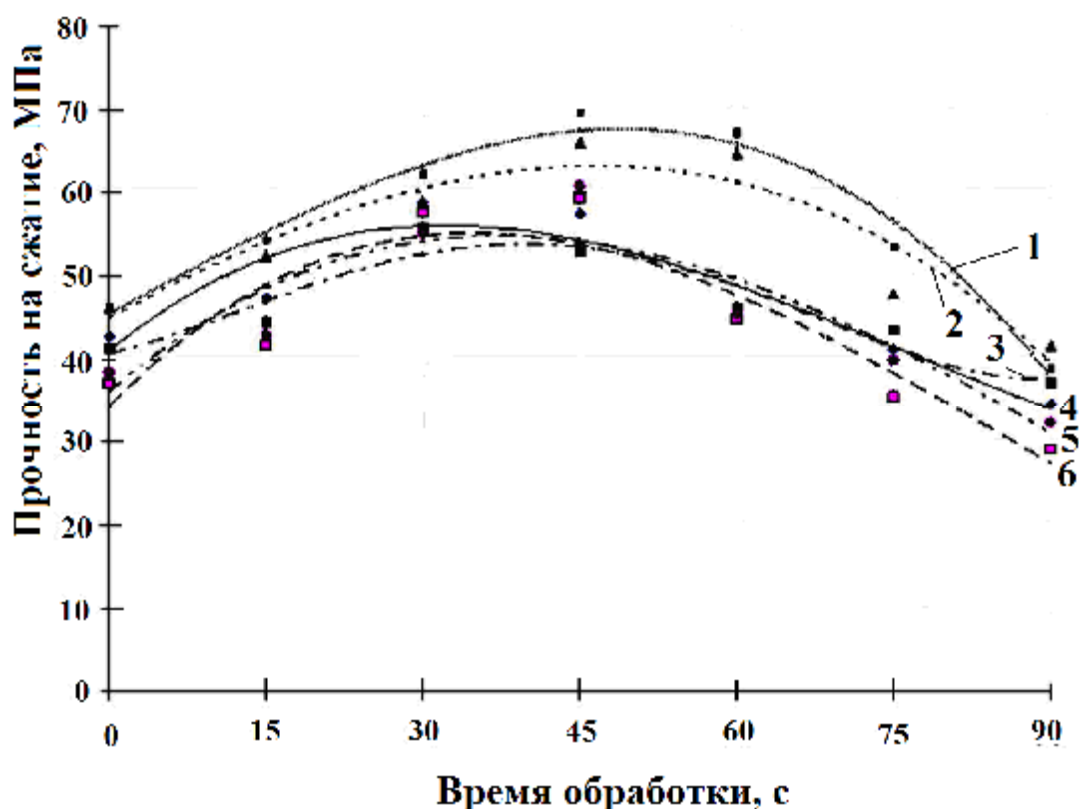


Рис. 5.27. Изменение предела прочности при сжатии цементного камня, армированного модифицированными натуральными и смешанными волокнами: 1 - хлопковыми отбел.; 2 - льняными; 3 - смешанными (полиэфир 76%/ хлопок 24%); 4 - хлопковыми; 5 – смешанными (полиэфир 47%/ хлопок 53%); 6 - смешанными (полиэфир 77%/ хлопок 23%)

Экстремальный характер изменения их предела прочности при сжатии, при обработке свыше 45 секунд, в большей степени характеризуется значительным ростом их гидрофильных характеристик, при этом, аналогично синтетическим волокнам, происходит высокая деградация их поверхности.

Оптимальное время обработки поверхности смешанных волокон также составляет 45 секунд. При этом предел прочности при сжатии цементного камня, армированного такими волокнами, по сравнению с образцами, армированными немодифицированными волокнами, вырастает на 50%. Подобные результаты можно видеть и при испытании

ях образцов на основе гипса, где прочность при сжатии увеличивается на 60% .

Таблица 5.16

Предел прочности при сжатии гипсового камня, армированного модифицированными волокнами

| Вид Волокна                          | Предел прочности при сжатии, МПа |     |     |     |     |     |     |
|--------------------------------------|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                      | Время обработки, с               |     |     |     |     |     |     |
|                                      | 0                                | 15  | 30  | 45  | 60  | 75  | 90  |
| Стеклянные                           | 4,9                              | 5,7 | 6,4 | 7,9 | 7,5 | 7,1 | 5,8 |
| Асбестовые                           | 6,7                              | 6,7 | 6,7 | 6,7 | 6,7 | 6,7 | 6,7 |
| Полиэфирные                          | 5,2                              | 5,9 | 7,1 | 8,6 | 7,4 | 6,2 | 4,7 |
| Полиамидные                          | 5,8                              | 6,9 | 7,8 | 8,9 | 7,6 | 6,4 | 4,6 |
| Триацетатные                         | 5,9                              | 7,9 | 7,1 | 6,7 | 5,2 | 4,1 | 3,4 |
| Хлопковые                            | 6,5                              | 7,4 | 7,9 | 8,3 | 6,1 | 4,8 | 3,9 |
| Льняные                              | 5,3                              | 6,2 | 7,7 | 8,1 | 6,8 | 5,9 | 4,6 |
| Хлоаковые отб.                       | 5,4                              | 6,3 | 7,8 | 8,4 | 7,1 | 5,7 | 4,7 |
| Смешанные (полиэфир 76%/ хлопок 24%) | 5,6                              | 6,8 | 8,1 | 8,6 | 7,3 | 5,4 | 4,1 |
| Смешанные (полиэфир 47%/ хлопок 53%) | 4,9                              | 6,1 | 7,4 | 8,1 | 6,8 | 5,6 | 4,7 |
| Смешанные (полиэфир 77%/ хлопок 23%) | 5,5                              | 7,2 | 8,3 | 8,8 | 6,9 | 6,1 | 5,1 |

Из приведенных данных видно, что обработка тлеющим разрядом армирующих волокон позволяет несколько повысить предел прочности на сжатие материалов на цементном и на гипсовом вяжущем. Оптимальное время обработки составляет 30-45 секунд.

Регрессионный анализ кривых изменения предельной прочности при сжатии цементного камня показал:  $R_{сж}=at^2+bt+c$ , (5.4)



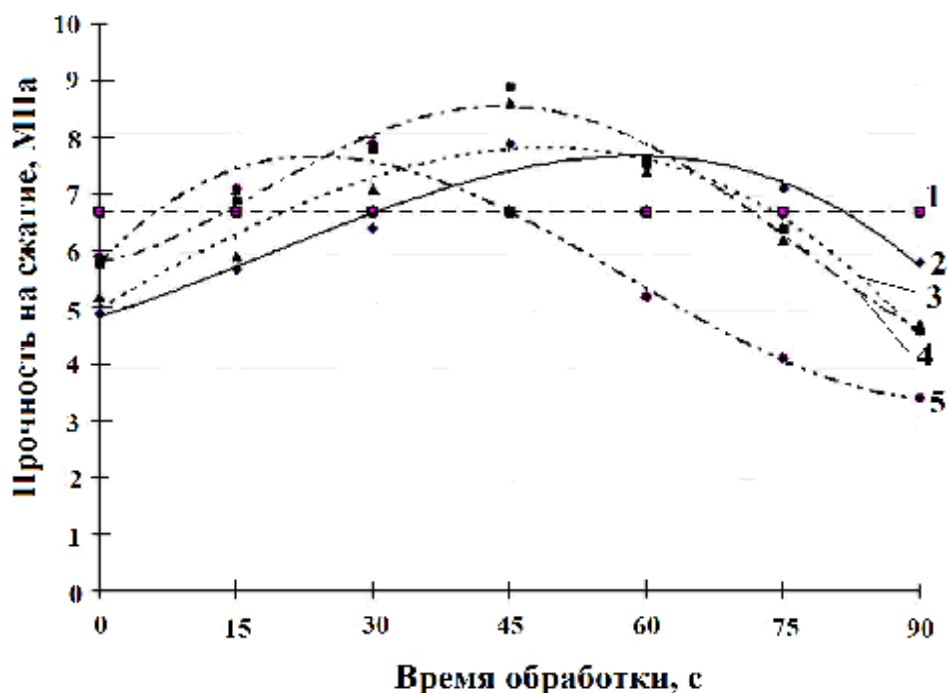


Рис. 5.28. Изменение предела прочности при сжатии гипсового камня, армированного модифицированными минеральными и синтетическими волокнами: 2 - стеклянными; 1 - асбестовыми; 3 - полиэфирными; 4 - полиамидными; 5 - триацетатными

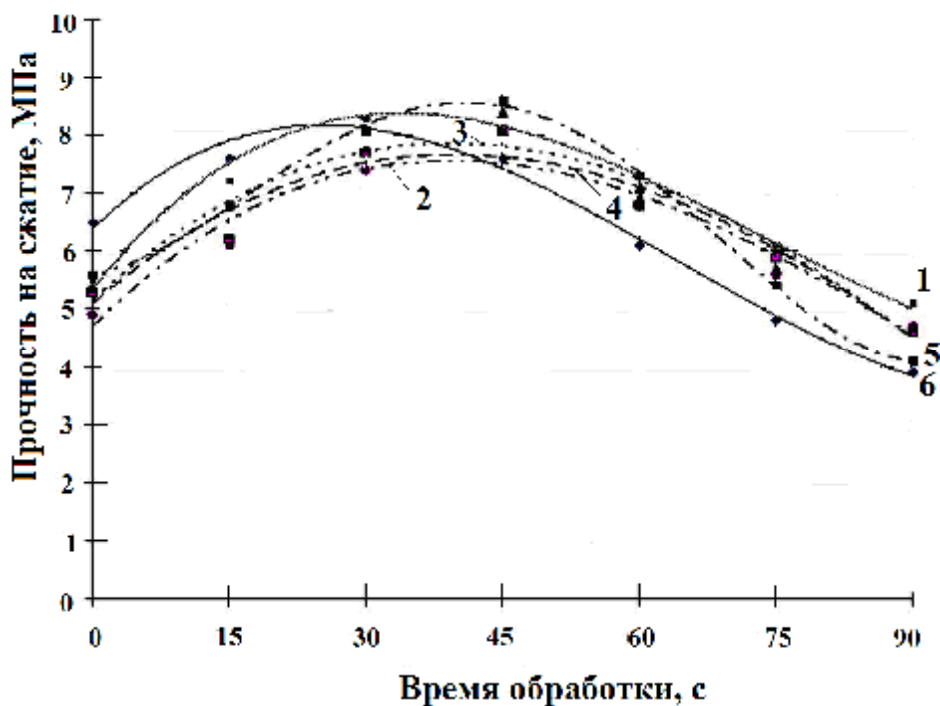


Рис. 5.29. Изменение предела прочности при сжатии гипсового камня, армированного модифицированными натуральными и смешанными волокнами: 1 - хлопковыми отбел.; 2 - смешанными (полиэфир 47%/ хлопок 53%); 3 - льняными; 4 - смешанными (полиэфир 77%/ хлопок 23%); 5 - смешанными (полиэфир 76%/ хлопок 24%); 6 - хлопковыми

где  $R_{сж}$  – предельная прочность при сжатии цементного камня, МПа;  $t$  – время обработки волокон тлеющим разрядом, с.;  $a, b, c$  – коэффициенты, значения которых приведены в табл. 5.17.

Таблица 5.17

Коэффициенты регрессионного анализа кривых изменения предельной прочности при сжатии цементного камня

| Наименование волокон                       | Коэффициенты           |       |        |
|--|------------------------|-------|--------|
|  | a                      | b     | c      |
| Стекловолокна                              | $-2,138 \cdot 10^{-3}$ | 0,579 | 37,017 |
| Полиэфирные                                | $-6,545 \cdot 10^{-3}$ | 0,646 | 36,94  |
| Полиамидные                                | $-8,884 \cdot 10^{-3}$ | 0,853 | 37,16  |
| Триацетатные                               | $-6,249 \cdot 10^{-3}$ | 0,348 | 45,974 |
| Хлопковые                                  | $-8,291 \cdot 10^{-3}$ | 0,628 | 42,855 |
| Льняные                                    | -0,011                 | 0,901 | 36,14  |
| Смешанные<br>(полиэфир 76%/ хлопок<br>24%) | $-6,651 \cdot 10^{-3}$ | 0,542 | 41,021 |

Таблица 5.18

Коэффициенты регрессионного анализа кривых изменения предельной прочности при сжатии гипсового камня

| Наименование волокон                       | Коэффициенты           |       |       |
|--|------------------------|-------|-------|
|  | a                      | b     | c     |
| Стекловолокна                              | $-1,048 \cdot 10^{-3}$ | 0,11  | 4,586 |
| Полиэфирные                                | $-1,503 \cdot 10^{-3}$ | 0,134 | 4,817 |
| Полиамидные                                | $-1,577 \cdot 10^{-3}$ | 0,13  | 5,598 |
| Триацетатные                               | $-9,101 \cdot 10^{-4}$ | 0,041 | 6,555 |
| Хлопковые                                  | $-1,228 \cdot 10^{-3}$ | 0,075 | 6,619 |
| Льняные                                    | $-1,397 \cdot 10^{-3}$ | 0,117 | 5,186 |
| Смешанные<br>(полиэфир 76%/ хлопок<br>24%) | $-1,698 \cdot 10^{-3}$ | 0,134 | 5,514 |

Коэффициенты регрессионного анализа кривых изменения предельной прочности при сжатии гипсового камня приведены в табл. 5.18. Коэффициент корреляции составил от 0,7 до 0,9, что показывает хорошую сходимость экспериментальных результатов.

#### ***5.4.4. Предельная прочность при изгибе цементного и гипсового камня, армированного модифицированным волокном***

Предел прочности фибробетонов при изгибе, наряду с другими факторами, во многом зависит от прочности сцепления армирующих волокон со строительной матрицей и плотностью упаковки на границе «бетон – волокно». Для армирования бетона целесообразно использовать волокна с высоким модулем упругости. Однако существенными недостатками таких волокон являются их низкие гидрофильность и адгезия к строительной матрице, вследствие плотной структуры и гладкой поверхности.

Выше была рассмотрена модификация поверхностного слоя армирующих волокон тлеющим разрядом, что позволило увеличить прочность их сцепления с вяжущей средой.

Предел прочности при изгибе определялся по ГОСТ 10180-90. Параметры обработки армирующих волокон тлеющего разряда переменного тока: давление воздуха в рабочей зоне 150 Па, сила тока 200 мА, время обработки 15-90 секунд. Результаты исследования представлены в табл. 5.19, 5.20 и на рис. 5.30 - 5.33.

Из данных, представленных на рис. 5.30, видно, что армирование обработанными тлеющим разрядом стеклянными волокнами в течение 45 секунд позволило повысить предел прочности при изгибе

образцов на основе портландцемента почти на 30% . Аналогичная зависимость наблюдается и при использовании в качестве вяжущего гипса марки Г6 (рис. 5.32), предел прочности образцов при изгибе увеличился на 100% по сравнению с образцами, армированными не-обработанными волокнами.

Таблица 5.19

Предел прочности при изгибе цементного камня, армированного модифицированными волокнами

| Вид волокна                          | Предел прочности на изгиб, МПа |     |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------|--------------------------------|-----|------|------|------|------|------|
|                                      | Время обработки, с             |     |      |      |      |      |      |
|                                      | 0                              | 15  | 30   | 45   | 60   | 75   | 90   |
| Стеклянные                           | 7,4                            | 8,1 | 8,9  | 9,8  | 10,1 | 10,3 | 10,2 |
| Асбестовые                           | 8,3                            | 8,3 | 8,3  | 8,3  | 8,3  | 8,3  | 8,3  |
| Полиэфирные                          | 7,4                            | 8,7 | 9,8  | 10,7 | 9,6  | 8,8  | 8,2  |
| Полиамидные                          | 8,1                            | 9,3 | 10,1 | 10,9 | 10,2 | 9,5  | 8,7  |
| Триацетатные                         | 7,7                            | 8,8 | 9,9  | 8,2  | 7,1  | 6,3  | 5,7  |
| Хлопковые                            | 7,9                            | 9,2 | 10,3 | 9,9  | 9,3  | 8,7  | 8,1  |
| Льняные                              | 8,4                            | 9,2 | 9,8  | 10,1 | 9,5  | 8,9  | 7,9  |
| Хлопковые отб.                       | 7,1                            | 8,3 | 9,1  | 9,6  | 8,6  | 7,7  | 6,7  |
| Смешанные (полиэфир 76%/ хлопок 24%) | 7                              | 7,9 | 8,9  | 9,1  | 8,7  | 7,3  | 6,2  |
| Смешанные (полиэфир 47%/ хлопок 53%) | 6,7                            | 7,3 | 8,8  | 8,9  | 7,8  | 7,1  | 6,5  |
| Смешанные (полиэфир 77%/ хлопок 23%) | 6,5                            | 7,2 | 9,3  | 8,7  | 8,2  | 7,5  | 6,3  |

Увеличение предела прочности на изгиб образцов, армированных модифицированными синтетическими волокнами, обусловлено возросшими силами их взаимодействия со строительной матрицей.

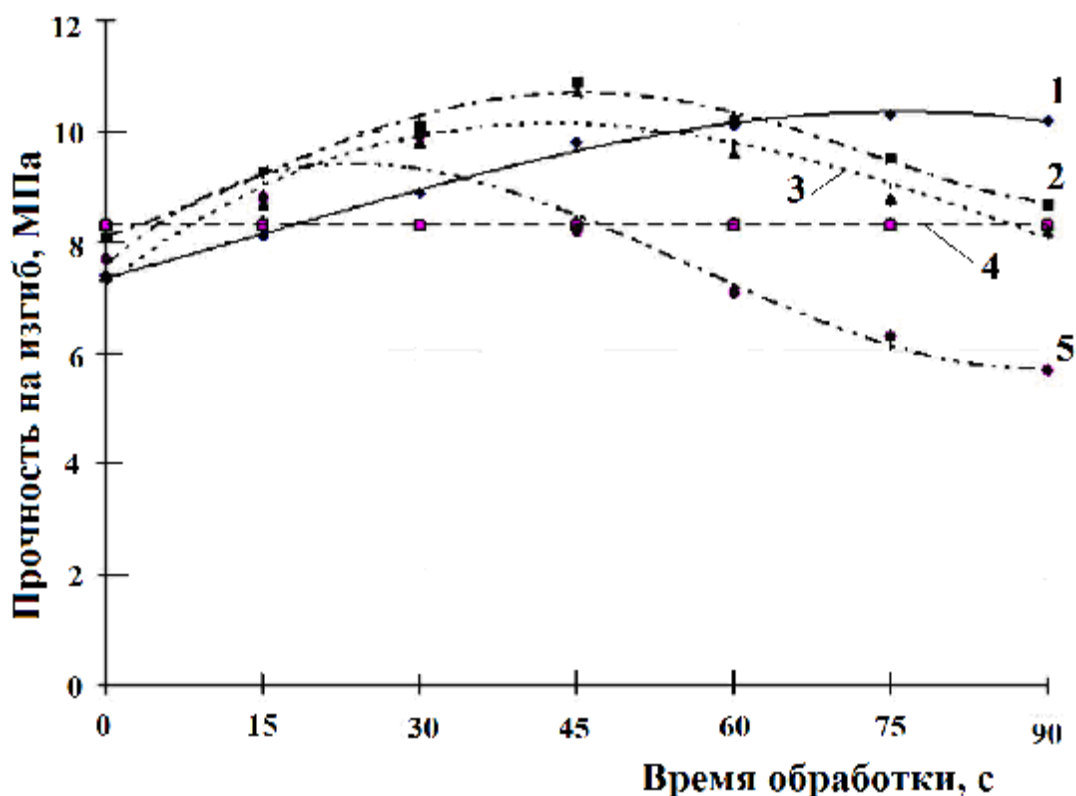


Рис. 5.30. Изменение предела прочности при изгибе цементного камня, армированного модифицированными минеральными и синтетическими волокнами: 1 - стеклянными; 2 - полиамидными; 3 - полиэфирными; 4 - асбестовыми; 5 - триацетатными

Кроме эффекта травления, который выражен изменением рельефа поверхности, в поверхностном слое синтетических волокон происходит образование микропор. Это способствует проникновению строительного теста внутрь волокон, за счет чего достигается большая плотность строительного композита на границе «бетон – волокно». 30-45 секундная модификация армирующих полиэфирных волокон (рис. 5.30) позволила повысить предел прочности при изгибе цементного камня на 30%. Предел прочности при изгибе гипсового камня, армированного модифицированными полиэфирными волокнами (рис. 5.32), вырос на 60%.

Аналогичные показатели прочности характерны для образцов, армированных модифицированными волокнами полиамида и триацетата. Предел прочности при изгибе цементного камня увеличился на 30% (рис. 5.30). Для гипсового камня увеличение данного показателя достигло 65%.

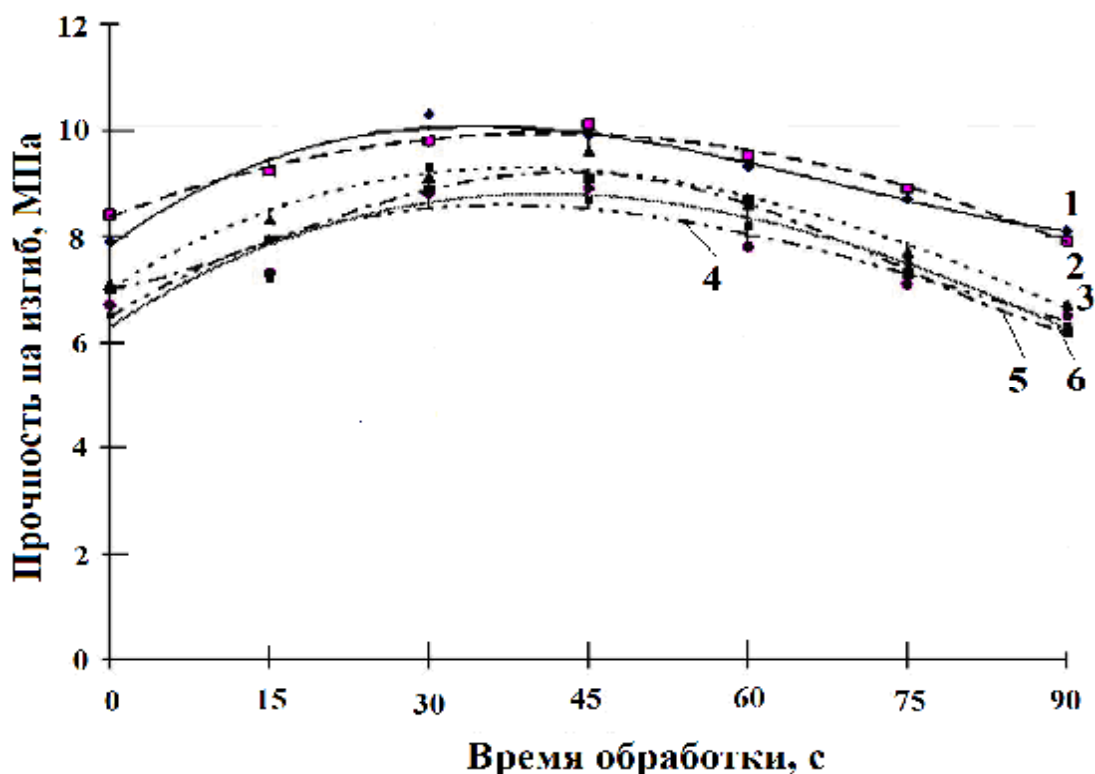


Рис. 5.31. Изменение предела прочности при изгибе цементного камня, армированного модифицированными натуральными и смешанными волокнами:

- 1 - хлопковыми; 2 - смешанными (полиэфир 77%/ хлопок 23%);
- 3 - льняными; 4 - смешанными (полиэфир 47%/ хлопок 53%);
- 5 - смешанными (полиэфир 76%/ хлопок 24%); 6 - хлопковыми отбел.

Натуральные волокна (хлопковые, льняные) имеют более рыхлую структуру. Однако по своей химической природе и физической структуре они не имеют сродства к бетонному камню. Модификация таких волокон сопровождается более выраженным травлением в виде образования микропор, увеличением существующих. Это приводит к значительному росту гидрофильности волокон, что, в свою очередь, может ухудшать свойства фибробетона за счет большого оттока воды

затворения из строительного теста. Однако представленные на рис. 5.31 и 5.33 данные показывают увеличение предела прочности на изгиб образцов, армированных волокнами льна и хлопка.

Таблица 5.20

Предел прочности при изгибе гипсового камня, армированного модифицированными волокнами

| Вид волокна                          | Прочность при изгибе, МПа |     |     |     |     |     |     |
|--------------------------------------|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                      | Время обработки, с        |     |     |     |     |     |     |
|                                      | 0                         | 15  | 30  | 45  | 60  | 75  | 90  |
| Стеклянные                           | 2,1                       | 2,5 | 3,7 | 4,1 | 4,0 | 3,7 | 3,3 |
| Асбестовые                           | 2,8                       | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 |
| Полиэфирные                          | 2,6                       | 3,1 | 3,8 | 4,2 | 3,9 | 3,4 | 2,9 |
| Полиамидные                          | 2,7                       | 3,4 | 4   | 4,5 | 4,2 | 3,7 | 3,2 |
| Триацетатные                         | 2,3                       | 3,7 | 3,9 | 3,1 | 2,3 | 1,5 | 1,1 |
| Хлопковые                            | 2,6                       | 3,4 | 4,7 | 4,5 | 4,1 | 3,2 | 2,4 |
| Льняные                              | 2,3                       | 3,2 | 4,1 | 3,7 | 3   | 2,4 | 1,8 |
| Хлопковые отбелен.                   | 2,5                       | 3,3 | 4,3 | 4,2 | 3,9 | 3,5 | 2,8 |
| Смешанные (полиэфир 76%/ хлопок 24%) | 2,2                       | 3,1 | 3,7 | 4,6 | 4,3 | 3,8 | 3,5 |
| Смешанные (полиэфир 47%/ хлопок 53%) | 2,2                       | 3,2 | 3,6 | 4,2 | 3,9 | 3,2 | 2,7 |
| Смешанные (полиэфир 77%/ хлопок 23%) | 2,4                       | 3,2 | 3,9 | 4,7 | 4,2 | 3,6 | 3,2 |

Армирование модифицированными в течение 45 секунд льняными волокнами повысило предел прочности при изгибе образцов на основе цемента до 20% (рис. 5.31), на основе гипса - около 70% (рис. 5.33). Модификация армирующих хлопковых (суровых) волокон позволила повысить предел прочности при изгибе образцов на основе

цемента и гипса, соответственно, около 30% и 80% (рис. 5.31, 5.33).  
 Оптимальное время модификации составляло 30-45 секунд.

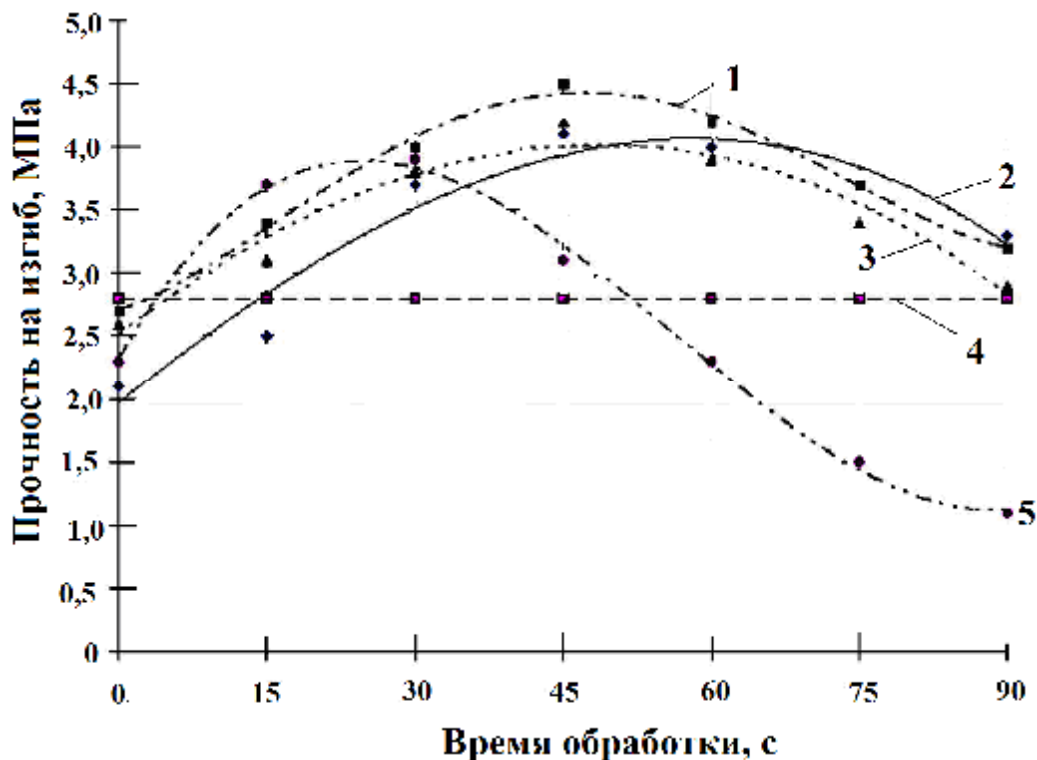


Рис. 5.32. Изменение предела прочности при изгибе гипсового камня, армированного модифицированными минеральными и синтетическими волокнами: 1 - полиамидными; 2 - стеклянными; 3 - полиэфирными; 4 – асбестовыми; 5 - триацетатными

Аналогичная зависимость наблюдается при использовании для армирования бетона модифицированных хлопковых отбеленных волокон (миткаль). Рост предела прочности при изгибе для образцов на основе цемента составляет около 30%, для образцов на основе гипса – 70%.

Действие тлеющего разряда в течение 45 секунд на армирующие смешанные (хлопок/полиэфир) волокна позволяет повысить предел прочности образцов при изгибе: на основе цемента до 30% (рис. 5.31), на основе гипса до 100% (рис. 5.33). Эффект зависит от изменения свойств каждого типа составляющих волокон.



Регрессионный анализ кривых изменения предельной прочности при сжатии цементного камня показал:  $R_{сж}=at^2+bt+c$ , 5.4) где  $R_{сж}$  – предельная прочность при сжатии цементного камня, МПа;  $t$  – время обработки волокон тлеющим разрядом, с.;  $a, b, c$  – коэффициенты, значения которых приведены в табл. 5.21.

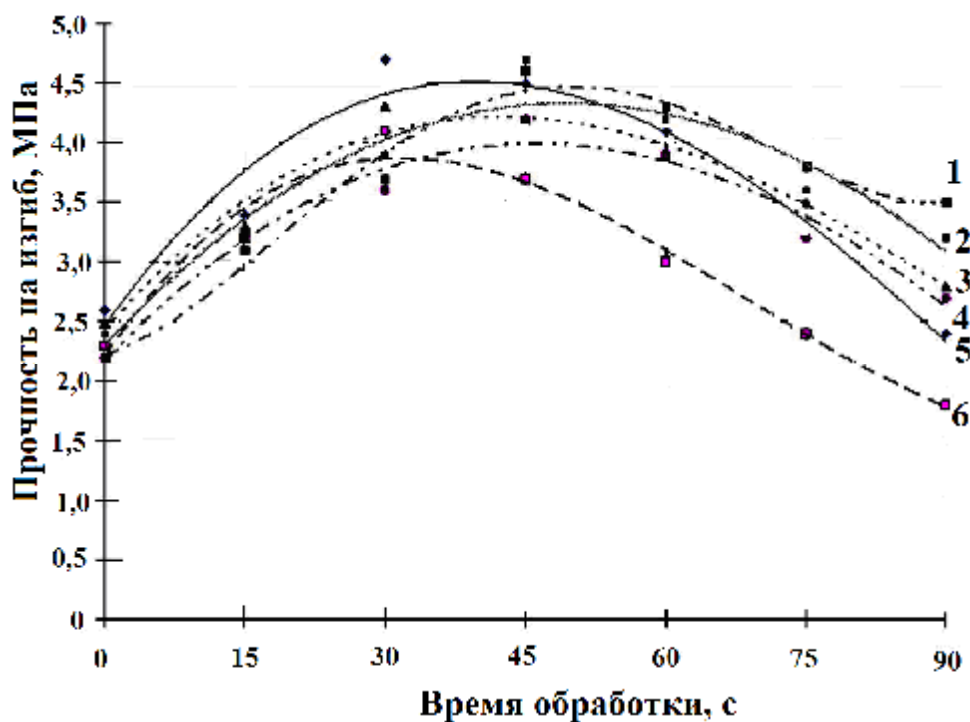


Рис. 5.33. Изменение предела прочности при изгибе гипсового камня, армированного модифицированными натуральными и смешанными волокнами: 1 - смешанными (полиэфир 76%/ хлопок 24%); 2 - хлопковыми от- бел.; 3 - льняными; 4 – смешанными (полиэфир 47%/ хлопок 53%); 5 - хлопковыми; 6 - смешанными (полиэфир 77%/ хлопок 23%)

Коэффициент корреляции составил от 0,7 до 0,9, что показывает хорошую сходимость экспериментальных результатов (табл. 5.22).

Из представленных данных можно сделать вывод, что действие тлеющего разряда переменного тока на поверхностный слой армирующих волокон позволяет существенно повысить сопротивляемость фибробетонов разрывным нагрузкам, за счет увеличения прочности сцепления арматуры и строительного материала. Максимальные по-

казатели предела прочности полученных материалов на изгиб и прочности сцепления армирующих волокон с портландцементным и гипсовым камнем видны при времени обработки тлеющим разрядом армирующих волокон в течение 45-60 секунд.

Таблица 5.21

Коэффициенты регрессионного анализа кривых изменения предельной прочности при сжатии цементного камня

| Наименование волокон                    | Коэффициенты           |       |       |
|---|------------------------|-------|-------|
|   | a                      | b     | c     |
| Стеклянные                              | $-4,339 \cdot 10^{-4}$ | 0,072 | 7,269 |
| Полиэфирные                             | $-1,217 \cdot 10^{-3}$ | 0,115 | 7,402 |
| Полиамидные                             | $-1,085 \cdot 10^{-3}$ | 0,103 | 8,076 |
| Триацетатные                            | $-8,889 \cdot 10^{-4}$ | 0,047 | 8,15  |
| Хлопковые                               | $-9,735 \cdot 10^{-4}$ | 0,084 | 8,112 |
| Льняные                                 | $-8,889 \cdot 10^{-4}$ | 0,074 | 8,371 |
| Смешанные<br>(полиэфир 76%/ хлопок 24%) | $-1,228 \cdot 10^{-3}$ | 0,101 | 6,898 |

Таблица 5.22

Коэффициент корреляции уравнения регрессии

| Наименование волокон                    | Коэффициенты           |       |       |
|---|------------------------|-------|-------|
|   | a                      | b     | c     |
| Стеклянные                              | $-6,614 \cdot 10^{-4}$ | 0,075 | 1,924 |
| Полиэфирные                             | $-6,561 \cdot 10^{-4}$ | 0,063 | 2,505 |
| Полиамидные                             | $-6,931 \cdot 10^{-4}$ | 0,068 | 2,645 |
| Триацетатные                            | $-7,407 \cdot 10^{-4}$ | 0,044 | 2,752 |
| Хлопковые                               | $-1,026 \cdot 10^{-3}$ | 0,089 | 2,574 |
| Льняные                                 | $-8,254 \cdot 10^{-4}$ | 0,064 | 2,45  |
| Смешанные<br>(полиэфир 76%/ хлопок 24%) | $-7,354 \cdot 10^{-4}$ | 0,08  | 2,14  |

Наблюдается рост сопротивления фибробетонов сжимающим нагрузкам, что, вероятнее всего, обусловлено повышением плотности

строительного композита на границе «бетон-волокно» за счет проникновения строительного теста в травленную поверхность армирующих волокон, более полного их контакта вследствие увеличения удельной поверхности фибр.

### **5.5. Исследование водопоглощения цементного и гипсового фибробетона, армированного модифицированным волокном**

Важной характеристикой, определяющей свойства строительного материала, является его водопоглощение. Оценка водопоглощения образцов гипсового и цементного камня, армированного модифицированными тлеющим разрядом волокнами различного химического происхождения и физической структуры: стеклянными, асбестовыми, полиэфирными, полиамидными, триацетатными, хлопковыми, льняными, смешанными (полиэфир/хлопок) проводилась по ГОСТ 12730.3-78 .

Армирующие волокна обрабатывались в тлеющем разряде при оптимальных параметрах (раздел 5.4.4). Волокна добавлялись в количестве 2% от массы вяжущего. В таблице 5.23 и на рис. 5.34 представлены результаты исследования водопоглощения фибробетона на основе цемента.

На графиках (рис. 5.34) видно, что водопоглощение цементного камня, армированного стеклянными волокнами, модифицированными тлеющим разрядом в течение 45 секунд, снижается на 2%, по сравнению с образцами, армированными немодифицированными волокнами. Это можно объяснить тем, что армирование обработанными во-

локнами позволяет получить, в некотором роде, более плотный композит.

Однако обработка тлеющим разрядом синтетических и натуральных волокон, как было описано выше, приводит к увеличению показателей их гидрофильности: водопоглощения, капиллярности. Это влияет на водопоглощение всего строительного композита.

Модификация полиэфирных и триацетатных волокон тлеющим разрядом в течение 45 секунд привела к незначительному росту водопоглощения (около 4%), что находится в допустимых пределах. Рост водопоглощения образцов на основе полиамидных волокон, обработанных тлеющим разрядом, составил 8%.

Таблица 5.23

Водопоглощение цементного камня, армированного модифицированными тлеющим разрядом волокнами

| Вид волокна                          | Водопоглощение, %  |      |      |      |      |
|--------------------------------------|--------------------|------|------|------|------|
|                                      | Время обработки, с |      |      |      |      |
|                                      | 0                  | 15   | 30   | 45   | 60   |
| Стеклянные                           | 6,94               | 6,94 | 6,9  | 6,85 | 7,79 |
| Асбестовые                           | 6,7                | 6,7  | 6,7  | 6,7  | 6,7  |
| Полиэфирные                          | 6,9                | 7,0  | 7,1  | 7,15 | 7,22 |
| Полиамидные                          | 6,85               | 7,22 | 7,29 | 7,37 | 7,42 |
| Триацетатные                         | 7,35               | 7,47 | 7,56 | 7,64 | 7,81 |
| Хлопковые                            | 7,1                | 7,27 | 7,29 | 7,31 | 7,39 |
| Льняные                              | 6,67               | 6,92 | 7,13 | 7,15 | 7,19 |
| Хлопковые отб.                       | 7,35               | 7,43 | 7,67 | 7,81 | 7,87 |
| Смешанные (полиэфир 76%/ хлопок 24%) | 7,17               | 7,25 | 7,49 | 7,50 | 7,54 |
| Смешанные (полиэфир 47%/ хлопок 53%) | 7,19               | 7,23 | 7,36 | 7,56 | 7,59 |
| Смешанные (полиэфир 77%/ хлопок 23%) | 7,1                | 7,23 | 7,34 | 7,49 | 7,6  |

Водопоглощение цементного камня, армированного натуральными обработанными волокнами, увеличилось почти на 6%, по сравнению с образцами на основе необработанных волокон (рис. 5.34).

Увеличение водопоглощения портландцементного камня, армированного модифицированными смешанными (полиэфир/хлопок) волокнами, характеризуется изменением свойств составляющих волокон - полиэфира и хлопка и составляет 5%.

В таблице 5.24 и на рис. 5.35 представлены результаты исследования водопоглощения образцов гипсового камня, армированных модифицированными плазмой волокнами.

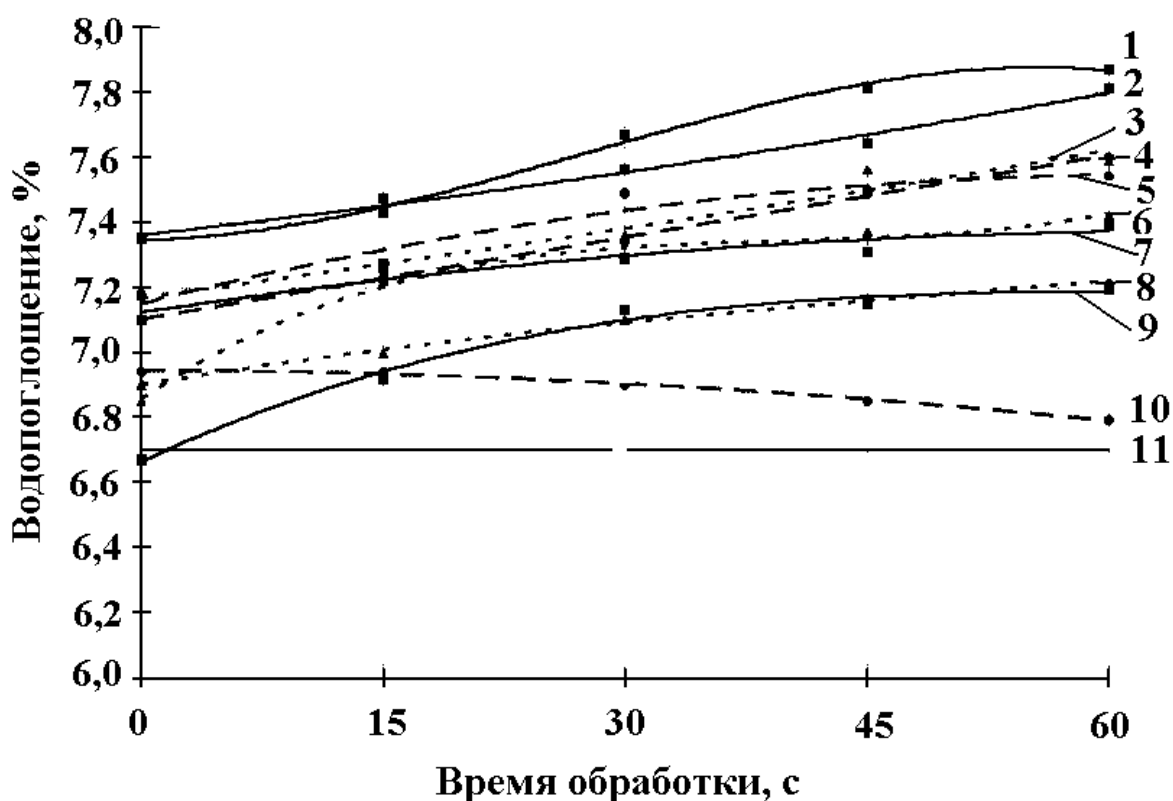


Рис. 5.34. Изменение водопоглощения цементного камня, армированного модифицированными натуральными и смешанными волокнами:

- 1 - хлопковыми отб.; 2 - триацетатными; 3 - смешанными (полиэфир 47%/ хлопок 53%); 4 - смешанными (полиэфир 77%/ хлопок 23%); 5 - смешанными (полиэфир 76%/ хлопок 24%); 6 – полиамидными; 7 - льна; 8 - полиэфирными; 9 - хлопковыми; 10 - стеклянными; 11 - асбестовыми

Из представленных данных (рис. 5.35) видно, что увеличение водопоглощения гипсовых фибробетонов на основе стеклянных волокон составляет около 7%. Это можно объяснить ростом сорбционных свойств фибр.

Аналогичные результаты видны при модификации армирующих синтетических волокон полиэфира и полиамида. При их 45 секундной обработке тлеющим разрядом рост водопоглощения гипсового камня составляет около 8%. Значительно увеличивается водопоглощение фибробетона, армированного модифицированными волокнами триацетата – до 25%. Однако при 15 секундной обработке водопоглощение фибробетона, армированного такими волокнами, увеличилось почти на 7%.

Таблица 5.24

Водопоглощение гипсового камня, армированного модифицированными тлеющим разрядом волокнами

| Вид волокна                          | Водопоглощение, %  |       |      |      |      |
|--------------------------------------|--------------------|-------|------|------|------|
|                                      | Время обработки, с |       |      |      |      |
|                                      | 0                  | 15    | 30   | 45   | 60   |
| Стеклянные                           | 12,1               | 12,1  | 12,5 | 13   | 13,8 |
| Асбестовые                           | 11                 | 11    | 11   | 11   | 11   |
| Полиэфирные                          | 11,7               | 11,9  | 12,3 | 12,8 | 13,5 |
| Полиамидные                          | 11,2               | 11,7  | 12,2 | 12,4 | 12,7 |
| Триацетатные                         | 14,7               | 15,6  | 16,9 | 18,5 | 20,5 |
| Хлопковые                            | 17,8               | 18,3  | 19,2 | 20,4 | 21,9 |
| Льняные                              | 16,2               | 16,7  | 17,5 | 18,7 | 20,2 |
| Хлопковые отб.                       | 17,7               | 18,1  | 18,8 | 20,1 | 20,9 |
| Смешанные (полиэфир 76%/ хлопок 24%) | 13,7               | 14,3  | 14,8 | 15,5 | 16,1 |
| Смешанные (полиэфир 47%/ хлопок 53%) | 14,6               | 15, 2 | 16,1 | 17,2 | 18,4 |
| Смешанные (полиэфир 77%/ хлопок 23%) | 14,9               | 15,3  | 15,8 | 16,3 | 16,9 |

Рост водопоглощения образцов на основе натуральных волокон составил около 12% (рис. 5.35). Модификация поверхности армирующих смешанных волокон увеличила водопоглощение гипсового камня на 10 - 13%.

Исследования водопоглощения строительного композита, армированного модифицированными и немодифицированными волокнами, показали, что обработка фибр тлеющим разрядом переменного тока промышленной частоты влияет на водопоглощение всего материала. Степень изменения, в основном, зависит от вида используемых для армирования волокон, так как они имеют различное химическое происхождение и физическую структуру, и тлеющий разряд оказывает различное влияние на их поверхность.

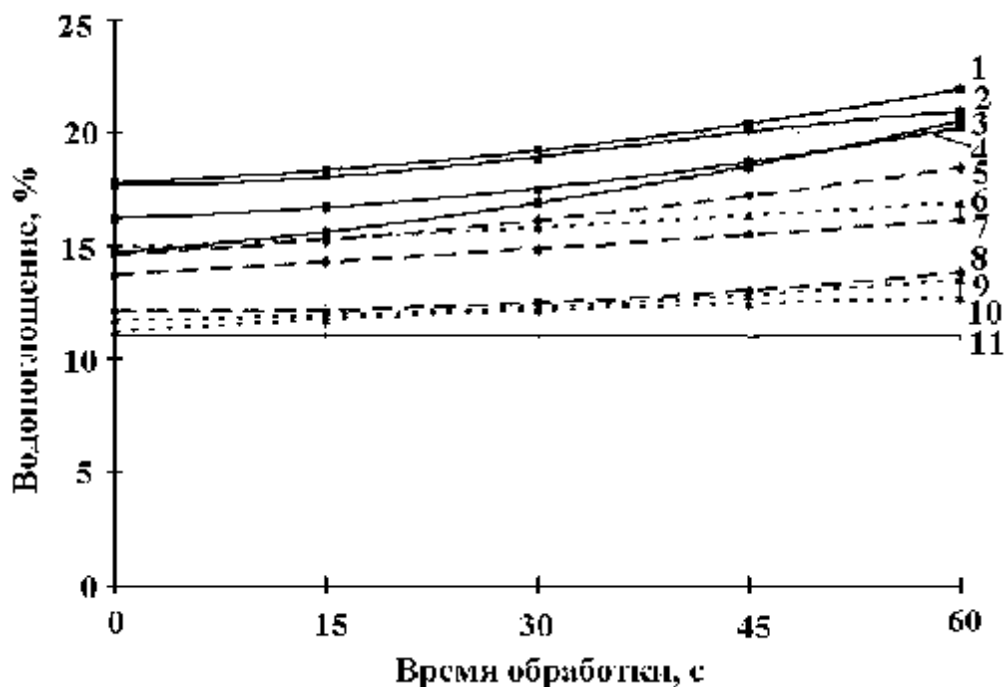


Рис. 5.35. Изменение водопоглощения гипсового камня, армированного модифицированными натуральными и смешанными волокнами:

- 1 - хлопковыми; 2 - хлопковыми отбеленного; 3 - триацетатными;
- 4 - льняными; 5 - смешанными (полиэфир 47%/ хлопок 53%);
- 6 - смешанными (полиэфир 77%/ хлопок 23%); 7 - смешанными (полиэфир 76%/ хлопок 24%); 8 - стеклянными; 9 - полиэфирными; 10 – полиамидными;
- 11 - асбестовыми

Определяющее значение имеет время модификации тлеющим разрядом волокон. Интенсивная обработка в течение продолжительного времени отрицательно отражается на водопоглощении всего строительного композита.

Хотя водопоглощение фибробетона, армированного модифицированными волокнами, и изменяется, эти значения лежат в допустимой области.

Установлено, что изменение водопоглощения образцов имеет одинаковый характер как при использовании гидравлического вяжущего (цемент), так и воздушного (гипс), но количественные показатели различны ввиду их физических и химических свойств.

#### **5.6. Составы фибробетонов, армированных модифицированными тлеющим разрядом волокнами**

В данном разделе приведены составы фибробетонов, армированных волокнами, модифицированными плазмой тлеющего разряда на основе портландцементного вяжущего [168].

Рекомендованные составы фибробетонов содержат цементное вяжущее, наполнитель, армирующие неметаллические волокна, предварительно обработанные в низкотемпературной плазме тлеющего разряда переменного тока при давлении 50-250 Па, силе тока 1,0-2,2 мА/см<sup>2</sup> в течение 20-60 с.

Для приготовления таких составов используются, в качестве:

- вяжущего цемент М500;



- материала наполнителя, традиционно применяемые для изготовления бетонных смесей: керамзитовый песок, кварцевый песок;
- армирующего волокна органического и неорганического происхождения: стекловолокно, полиамид, хлопок (отходы производства), лен (отходы производства), полиэтилентерефталат, асбест.

Таблица 5.25

Составы фибробетона и их свойства с волокнами, обработанными в низкотемпературной плазме тлеющего разряда

| Вид волокна,<br>/количество,<br>% | Параметры<br>обработки |                                     |                      | Технические<br>результаты |             |
|-----------------------------------|------------------------|-------------------------------------|----------------------|---------------------------|-------------|
|                                   | Вре-<br>мя, с          | Сила<br>тока,<br>мА/см <sup>2</sup> | Давле-<br>ние,<br>Па | Прочность на              |             |
|                                   |                        |                                     |                      | Изгиб, МПа                | Сжатие, МПа |
| Полиэфир/3                        | 20                     | 1,5                                 | 100                  | 11,5                      | 85          |
| Полиэфир/3                        | -                      | -                                   | -                    | 8                         | 60          |
| Стекло-<br>волокно/2              | 30                     | 1                                   | 150                  | 14                        | 75          |
| Стекло-<br>волокно/2              | -                      | -                                   | -                    | 7,5                       | 55          |
| Стекло-<br>волокно/2              | 50                     | 1,5                                 | 100                  | 14                        | 110         |
| Стекло-<br>волокно/2              | -                      | -                                   | -                    | 7                         | 50          |
| Полиамид/2                        | 45                     | 1,5                                 | 150                  | 13                        | 95          |
| Полиамид/2                        | -                      | -                                   | -                    | 8                         | 55          |
| Лен/2                             | 30                     | 2                                   | 150                  | 14,5                      | 115         |
| Лен/2                             | -                      | -                                   | -                    | 7                         | 60          |

Технология изготовления фибробетонов включает: подготовку цементного теста из взятых в необходимом соотношении цемента, наполнителя и воды (Ц:П=1:1-1:0,7, В/Ц=0,34-0,4), которые тщатель-

но перемешиваются, добавление в полученную массу армирующих волокон, прошедших предварительную обработку в плазме тлеющего разряда, после чего также проводится перемешивание до однородной массы.

Полученные таким образом образцы фибробетонов после твердения и выдержки в течение 28 суток испытывались на предел прочности при сжатии и изгибе по ГОСТ 10180-90.

Качественные показатели испытаний представлены в табл. 5.25 [168].

Из представленных данных видно, что разработанная технология позволяет получить следующие преимущества: повысить прочность материалов при изгибе от 25% до 60%; при сжатии - от 40% до 90%.

### **5.7. Экономические показатели фибробетона, армированного модифицированными волокнами**

Для определения экономической эффективности технологии получения фибробетонов с плазмообработанными волокнами рассчитаны технико-экономические показатели бетона, армированного модифицированными полиэфирными волокнами.

Таблица 5.26

Затраты сырья для производства одного кубического метра фибробетона

| Материал                  | Цена, руб/т         | Количество, кг | Стоимость, руб. |
|---------------------------|---------------------|----------------|-----------------|
| Цемент                    | 1600                | 400            | 640             |
| Керамзитовый песок        | 1300                | 280            | 364             |
| Полиэфирное волокно       | 170 10 <sup>3</sup> | 0,9            | 153             |
| Итого на 1 м <sup>3</sup> |                     |                | 1157            |

Технико-экономическое сопоставление осуществлялось применительно к условиям производства на предприятии, а затраты расчи-

ывались по условиям производства бетона на заводах бетонных изделий. Затраты сырья для производства одного кубического метра фибробетона представлены в табл. 5.26.

Средняя сумма затрат материала на 1 кубометр разработанного фибробетона бетона составляет около 1157 рублей.

Стоимость установок низкотемпературной плазмы тлеющего разряда, позволяющих обрабатывать волокнистые нетканые материалы, колеблется в пределах 150-300 тыс. евро (EUR). Известна в своем классе установка KPR-200 BAIKSAN (Ю. Корея). Ее характеристики представлены в табл. 5.27.

Таблица 5.27

Характеристики плазменной установки KPR

| Максимальная ширина зоны обработки, мм | Максимальный диаметр бухты, мм | Скорость обработки, м/мин | Длина материала в зоне обработки, м | Максимальная мощность разряда, кВт | Диаметр вакуумной камеры, мм |
|--|--------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| 2000                                   | 700                            | 0-80                      | 5,4                                 | 80                                 | 2000                         |

В табл. 5.28 приведена калькуляция затрат на производство 1 м<sup>3</sup> формованного фибробетона, армированного модифицированными волокнами на предприятии. Для сравнения приведен анализ стоимости изготовления бетона без модификации армирующих фибр.

Средняя сумма затрат на материалы и производство 1 кубометра разработанного фибробетона составляет около 2000 рублей.

На Российском рынке известны несколько компаний, производящих фибробетонные изделия. Рыночная цена на изделия такого типа колеблется в широких пределах:

- компания «MAXFORS» (г. Москва) предлагает отделочные плиты и блоки от 850 долларов США за кубометр;

- компания «ДОМ НА БРЕСТСКОЙ» (г. Москва) реализует блоки и плиты высокой готовности из фибробетона и стеклофибробетона по цене от 35 долларов США за квадратный метр стены;

- организация «Мастерская Фасадных Материалов» (г. Москва) предлагает декоративную плитку из фибробетона для фасадов и интерьеров по цене от 250 р./м<sup>2</sup> и т. д.

Таблица 5.28

Калькуляция затрат на производство одного кубического метра фибробетона на предприятии

| № п/п | Статьи                          | Волокно, цена, руб. |                               |
|-------|---------------------------------|---------------------|-------------------------------|
|       |                                 | Немодифицированное  | Обработанное тлеющим разрядом |
| 1     | Сырье и материалы               | 1157                | 1157                          |
| 2     | Топливо                         | 90                  | 90                            |
| 3     | Электроэнергия                  | 60                  | 80                            |
| 4     | Заработная плата с начислениями | 210                 | 210                           |
| 5     | Содержание оборудования         | 180                 | 230                           |
| 6     | Цеховые расходы                 | 45                  | 45                            |
| 7     | Общезаводские расходы           | 140                 | 140                           |
|       | Итого                           | 1882                | 1952                          |

Анализ экономических показателей предложенного фибробетона показывает, что в результате плазменной обработки армирующих волокон стоимость одного кубометра композитного материала возрастает на 3,7% при увеличении прочностных показателей на 50%.

Такой экономический эффект является наилучшим, по сравнению с существующими способами увеличения адгезии армирующих волокон к строительному материалу.

## Библиографический список

1. Кутепов, А.М. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов /А.М. Кутепов, А.Г.Захаров, А.М. Максимов - М.: Наука, 2004.-496 с.
2. Садова, С.Ф. Экологические проблемы отделочного производства / С.Ф. Садова, Г.Е. Кривцова, М.В. Коновалова.- М.: МГТУ, 2002. - 284 с.
3. Рабинович, Ф. Н. Дисперсно–армированные бетоны /Ф.Н.Рабинович –М.: Стройиздат, 1989. –174 с.
4. Абдуллин, И.Ш. Применение плазмы ВЧ разряда для повышения формоустойчивости швейных изделий/ И.Ш. Абдуллин, В.В. Хамматова//Сб.материалов IV Междунар. Симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. ISPАС,- Иваново, 2005.-Т.2.- С.577-580.
5. Федосов, С.В. Влияние плазменной обработки волокон фибробетона на его водопоглощение и водопотребность формовочной смеси/ С.В. Федосов, М.В. Акулова, В.К. Елин// Материалы XI Междунар. науч.-тех. конф. / ИГАСА.- Иваново, 2004. С. 114-117.
6. Горлов, Ю. П. Гипсоволокнистые стеновые панели с улучшенными акустическими свойствами/ Ю.П. Горлов, С.К. Горяйнова, Г.С. Аджаматов // Строительные материалы. - 1982. -№11. – С. 16-17.
7. Лобанов, И.А. Основы технологий дисперсно–армированных бетонов /И.А.Лобанов. – Л.: ЛДНТП, 1982. – 24 с.
8. А.с. 1036703 СССР, МКИ 3 С 04, В 15/16. Способ изготовления асбестоцементных изделий.
9. Арцимович, Л.А. Элементарная физика плазмы/ Л.А. Арцимович. -М.: Атомиздат, 1969. – С. 9-14.
10. Крапивина, С.А. Плазмохимические технологические процессы /С.А.Крапивина.- Л.: Химия, 1981. - 247с.
- 11 Бугаенко, Л.Г. Химия высоких энергий / Л.Г. Бугаенко, М.Г. Кузьмин, Л.С. Полак.- М.: Химия, 1988.-368 с.
12. Кутепов, А.М. Плазменное инициирование текстильных материалов: перспективы и проблемы/ А.М. Кутепов, А.Г. Захаров, А.И. Максимов, В.А. Титов // Журнал. Рос. хим. о–ва им. Д.И. Менделеева.- 2002.- Т. XLVI.- №1.- С. 103-115.
13. Ясуда, Х. Полимеризация в плазме / Х. Ясуда.- М.: Мир, 1988. -374 с.
14. Теоретическая и прикладная плазмохимия /Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1975.-270 с.
- 15 Вирин, Л.И. Ионно-молекулярные реакции в газах/ Л.И. Вирин, Р.В. Джагапанян, Г.В. Карачевцев. -М.: Наука, 1979. - 548 с.

16. Рыбкин, В.В. Физическая химия процессов в системе неравновесная плазма кислорода – полимер: дис... докт. хим. наук /Рыбкин Владимир Владимирович.- Иваново, 2000. – 287 с.
17. Словецкий, Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме/ Д.И. Словецкий- М.: Наука.- 1980.- 310 с.
18. Смирнов, Б.М. Химия плазмы/ Б.М. Смирнов. - М.: Атомиздат, 1974. -304 с.
19. Плазмохимические реакции и процессы. Под ред. Л.М. Полака -М.: Наука, 1981.-162 с.
20. Оулет, Р. Технологическое применение низкотемпературной плазмы/ Р. Оулет, М. Барбье, Р Черемисинофф. - М.: Энергоатомиздат, 1983. - 144с.
21. Горберг, Б.Л. Применение низкотемпературной плазмы для обработки полимерных материалов, используемых в легкой промышленности/ Б.Л. Горберг, А.И. Максимов, Б.Н. Мельников // Изв. вузов. Химия и химическая технология.-1983, Т. XXVI.- С. 1362-1376.
22. Максимов, А. И. Окислительные процессы в неравновесной плазме низкого давления / А.И. Максимов, В.И. Светцов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1979. - Т. XXII, №10. - С. 1167-1185.
23. Асланова, Л. Г. Неметаллическая арматура для бетона/Л.Г.Асланова. - М.: ВНИИТПИ. – 1990. – (Сер. Строительные конструкции. Вып. 4.)
24. 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 физ. химии.- 1992.- №3.- С. 771-775.
25. Титова, Ю.В. Физико-химические закономерности инициирования окислительных процессов в растворах электролитов стационарным и скользящим разрядами: дис...канд. техн. наук. - Иваново, 1999. - 191 с.
- 26 Горберг, Б.Л. Модификация текстильных материалов в низкотемпературной плазме тлеющего разряда: дис...канд. техн. наук/ Горберг Борис Львович. - Иваново, 1986. - 215 с.
27. Горберг, Б.Л. Современное состояние и перспективы использования плазмохимической технологии для обработки текстильных материалов/ Б.Л. Горберг //Текстил. химия.- 2001.- №3. -С. 59-68.
28. Мельников, Б.Н. Перспективы применения плазменной технологии в текстильной промышленности/ Б.Н. Мельников, И.Б. Блиничева, А.И. Максимов// Обзорная информация.- М.: ЦНИИТЭИЛегпром, 1985. -47 с.
29. 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.-№1.- С.44-47.

30. Rakowski W. Plasmabehandlung von Textilien Anwendungsmöglichkeiten und Entwicklungschancen/ Rakowski W., Okoniewski M., Bartos K., Zawadski J. //Melliand Textilber.-1982.-v.63, №4.-P.307-313.
31. 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.
32. Friedrich, I./ I. Friedrich, G. Kühn, I. Gähde //Acta Polym. 1979.- Bd.30.- №8. - S. 470 -477.
33. Гриневич, В.И. Применение низкотемпературной плазмы в химии/ В.И. Гриневич, А.И. Максимов; под общ. ред. Л.М. Полака. - М.:Наука,1981.- С. 135-169.
34. Пучкин, Ю.Н. Химия высоких энергий.//Ю.Н. Пучкин., Ю.П Байдаровцев., А.Н. Пономарев -1983.- Т.17, №4, С. 368-371.
35. Рэнби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров/ Б. Рэнби, Я. Рабек.- М.: Мир, 1978.- 675 с.
36. Wrobell, A. Effect of Plasma Treated on Structure and Properties of Polemer Fabric / A. Wrobell, M. Kryszewski, W. Rakowski //Polymer.-1978.- V.19.- №8. -P. 908-912.
- 37 Митченко, Ю.И. Физико-химические основы действия низкотемпературной плазмы на синтетические волокна / Ю.И. Митченко, В.А. Фенин, С.А. Кукушкина, Т.И. Кадонцева, Н.А. Кукушкин, А.С. Чеголя //Препринты IV Междунар. симпозиума по химическим волокнам. - Калинин, 1986.-Т.6.- С. 71-76.
38. Wakida, T. ESR Spectra of Fibers treated with Low Temperature Plasma/ T. Wakida, K.Takeda, H. Kawamura, I. Tanaka, T. Takagishi // Chem. Express.-1987.- V 2.- № 11.- P. 711-714.
39. Wakida, T. Free Radicals in Cellulose Fibers treated with Low Temperature Plasma / T. T. Wakida, K. Takeda, I.Tanaka, T. Takagishi // Text. Res. J.-1989.- V.59.- № 1.- P.49-53.
40. Semionescu, C.I. Wirkung Electrichev Hochfrequenz-Entladungen auf Cellulose Polyester and Polypropylenfasevn / C.I. Semionescu, M.M. Macoveanu, N. Olaru.- // Acta Polymerica.- 1979. -Bd.30.- №5.-S. 241-245.
41. Багиров, М.А. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики/ М.А. Багиров, В.П. Малин, С.А. Абасов. - Баку, 1975.-167 с.
42. Гриневич, В.И. Травление полимеров в низкотемпературной плазме/ В.И. Гриневич, А.И. Максимов // Применение низкотемпературной плазмы в химии: сб. - М.: Наука, 1983.- С. 115-136.
43. Максимов, А.И. Окисление карбоцепных полимеров в неравновесной кислородной плазме/ Folia Facultatis Scientiarum Naturalium Universitatus Purkynianae Brunevsis //Physica 41.-1985.-V.XXVI.-Opus 1.- P. 33-47.

44. 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–ти.-1988.-№12.-С.141-146.
45. Баева, Н.Н. Разработка технологии придания малосвойлачиваемости шерстяным материалам с использованием низкотемпературной плазмы: -дис... канд. техн. наук.- М., 1989.- 215 с.
46. Беляев, Н.Н. Модификация шерстяных и химических волокон обработкой в низкотемпературной плазме/ Н.Н. Беляев, Е.А. Рассказова //Экспресс информация. Текстильная промышленность. - М.: ЦНИИШерсти.- 1983. -№53.-27 с.
47. Митченко, Ю.И. Структурно-химические превращения полимеров, подвергнутых действию газового разряда/ Ю.И. Митченко, В.А. Фенин, А.С. Чеголя //Высокомолекулярные соединения.-1989. -А31.- №2. -С. 369-373.
48. Grzegorz, P. Finflub von Neidertemperatur. Plasma auf Finsturtur und Anfärbbarkeit von Polyesterfasern/ P. Grzegorz, G.W. Urbanczyk., B. Lipp-Symonwicz, St. Kowylska // Melliand Textilber. -1983, V. 64.- №11.- P. 838-840.
49. Wakida, T. Changes in Bulk Properties of Polyethelenterephtalate Treated with Low Temperature Plasma// Т.Wakida, L. Hau, H. Kawamura, T. Takagishi //Chem. Express.-1986.-V.1.- №2. - P. 133-136.
50. Акулова, М.В. Влияние тлеющего разряда на структуру полиэфирных нитей/ М.В. Акулова //Изв. вузов. Химия и химическая технология.-1981.-№9- С. 1143-1146.
51. Ganca, L. Textile Polymers Treated by 2F and Silent Discharge Plasma / L. Ganca, P. Malcik, J. Petrovsky //Folia.-1978.- V.19, №1. - P. 65-74.
52. Данилин, Б.С, Киреев В.Ю. Микроэлектроника. (Сер. 3. Электронная техника).- Вып. 2 (62). -М., 1976. – С. 58-65.
53. Гриневич, В.И. Травление полимеров в низкотемпературной плазме/ В.И. Гриневич, А.И. Максимов // Применение низкотемпературной плазмы в химии. - М.: Химия и хим. технология, 1981. – С. 135-168.
54. Киреев, В.Ю. Травление материалов химически активными частицами, образующимися в плазме газовых разрядов/ В.Ю. Киреев, Б.С. Данилин // Химические реакции в неравновесной плазме /Под ред. Л.С. Полака - М.: Наука, 1983. – С. 115-136.
55. Полак, Л.С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение/ Л.С. Полак -М.: Наука, 1979. - 405 с.
56. 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.



57. Wrobel, A. Effect of plasma treatment on structure and properties of polymer fabric/A. Wrobel, M. Kryszewski, W. Rakowski // Polymer. – 1978. –V.19, №8. – С. 908-912.
58. Акулова, М.В. Плазмохимическая активация тканей из полиэфирных нитей и их смесей с природными волокнами: дис...канд. техн. наук /Акулова Марина Владимировна. - Иваново, 1982.- 202 с.
59. Шарнина, Л.В. Разработка эффективных способов применения плазменной активизации текстильных материалов: дис... канд. техн. наук / Шарнина Любовь Викторовна.- Иваново, 1990. – 191с.
60. Поисковые исследования влияния плазмы тлеющего разряда низкой температуры на физико-химические свойства текстильных материалов из химических волокон: отчет о НИР. : Лит.НИИТП, Каунас, 1983.-124 с.
61. Лазарева, А.П. Использование низкотемпературной плазмы в процессах подготовки хлопчатобумажных и хлопкополиэфирных тканей/ А.П. Лазарева //Сб. тез. докл. Всес. семинара «Перспективы применения низкотемпературной плазмы в текстильной и легкой промышленности».- Иваново, 1989. - С. 21-23.
62. Шарнина, Л.В. Научные основы и технологии отделки текстильных материалов с использованием низкотемпературной плазмы, новых препаратов и способов колорирования: дис... докт. техн. наук/ Шарнина Любовь Викторовна.- Иваново, 2006. - 335 с.
63. 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.
64. Браславский, В.А. Капиллярные процессы в текстильных материалах/ В.А. Браславский. - М.: Легпромбытиздат, 1987.-112 с.
65. Владимирцева, Е.Л. Использование низкотемпературной плазмы в процессах подготовки льняных тканей/ Е.Л. Владимирцева, Л.В. Шарнина, И.Б. Блиничева //Текстильная химия. 1994.- № 2 (4). –С.78-81.
66. Альтер-Песоцкий, Ф.Л. Применение вакуумной технологии в процессах жидкостной обработки текстильных материалов / Ф.Л. Альтер-Песоцкий, М.Ш. Бабаев, В.Г. Уханков. -М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1971.
67. Абуталипова, Л.Н. Волокнистые высокомолекулярные материалы легкой промышленности в процессах обработки потоком плазмы ВЧ-разряда: дис... докт. техн. наук.- Москва, 1998. -320 с.
68. Шарнина, Л.В. Кинетика деструкции пленочных и волокнистых материалов в тлеющем разряде /Л.В. Шарнина, И.Б. Блиничева, С.Д. Менагаришвили //Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 1990. – Т. 33.- Вып. 5. - С. 107-109.
69. Шарнина, Л.В. Гравиметрические исследования плазменного травления природных и синтетических полимерных материалов /Л.В. Шарнина, И.Б. Бли-

- ничева, С.Д. Менагаришвили //Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 1995. –Т. 38.- Вып.1- 2. - С. 186-188.
70. Львовский, Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул/ Е.Н. Львовский. -М.: Высш. шк, 1988.-339 с.
71. Садова, С.Ф. Использование низкотемпературной плазмы в отделке шерстяных тканей / С.Ф. Садова // Сб. материалов IV Междунар. симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. ISPАС.- Иваново, 2005.-Т.1. -С. 15-19.
72. Гецас, С.И. Декоративная обработка изделий из пластмасс/ С.И. Гецас.-Л., Химия, 1978. – 120 с.
73. Багиров, М.А. Воздействие электрических разрядов на диэлектрики/ М.А. Багиров, В.П. Малин, С.А. Абасов .- Баку, 1975.-167 с.
74. Хамматова, В.В. Регулирование формовочной способности текстильных материалов с использованием плазменных технологий: дис....док. техн. наук/ Хамматова Венера Васильевна.- Казань, 2006 , 316 с.
75. Герасимова, Н.А. Совершенствование физико-химических способов повышения прочности адгезионных соединений/ Н.А. Герасимова, В.Е. Кузмичев, В.В. Веселов. –Деп. в ЦНИИТЭИЛегпром, 08.09.86, №1755-ЛП.
76. Герасимова, Н.А. Использование низкотемпературной плазмы тлеющего разряда при изготовлении одежды для повышения прочности соединений из текстильных материалов/ Н.А. Герасимова //Матер. всес. семинара «Перспективы применения плазменной технологии в текстильной и легкой промышленности», Иваново, 1989,0- СМ.59-61.
77. Ironman, R. Corona Treatment has Key Role for Buglish Flexible Packager/ R. Ironman // Pap. Film and Foil Converter.-1987.- V.61, №6.- P.81.
78. Федосов, С.В. Перспективы применения низкотемпературной плазмы в производстве фибробетонов / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Б.Н. Мельников, Л.В. Шарнина, В.К. Елин //Сб. материалов 3 Междунар. симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. ISTАРС - Иваново, 2002.- С. 333-334.
79. Byrne, G.A. Modification of Textiles by Glow Discharge Reactions/ G.A. Byrne, K.C. Brown //J. Soc. Dyers. Colour. -1972. - №3. - P. 113-117.
80. А.С. 11586374 (СССР) Способ отделки текстильного материала /Б.Л. Горберг, В.Г. Радугин, А.И. Максимов, Б.Н. Мельников; заявитель и патентообладатель Ивановский химико-технологический институт; заявл. 02.02.83; опубл. 30.05.85, Бюл. № 20.
81. Шелестова, В.А. Плазмохимическое нанесение фторполимерных покрытий на углеродные волокна /В.А. Шелестова, В.В. Серафимович, П.Н. Гракович// Сб. материалов IV Междунар. симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. ISPАС. - Иваново, 2005. –Т 1. - С. 330-333.

82. Глубиш, П.А. Противозагрязняемая отделка текстильных материалов/П.А. Глубиш.- М.: Легкая индустрия. -1979. -152 с.
83. Pavlath, A.E. Low Temperature Plasma Chemistry for Shrinkproofing of Wool / A.E. Pavlath, R.F. Slater //Appl. Polym. Sci.- 1971.- V.18. - P.1317-1324.
84. Беляев, Н.Н. Методы обработки текстильных материалов за рубежом/ Н.Н.Беляев, Е.И. Гулобе, В.Л. Молоков, Л.Н. Смолова. - М.: ЦНИИТЭИЛег-пром, 1974.- 43 с.
85. Хамматова, В.В. Исследование физико-механических характеристик текстильных материалов после воздействия ВЧЕ / В.В. Хамматова // Изв.вузов. Технология текстил. пром-ти, 2005.-№1.- С.22-25.
86. Хамматова, В.В. Влияние плазмы ВЧЕ разряда на структуру и физико-механические свойства текстильных волокон /В.В. Хамматова // Химические волокна. 2005.-№4.- С. 47-49.
87. Шаехов, М.Ф. Физика высокочастотного разряда пониженного давления в процессах обработки капиллярно-пористых и волокнистых материалов: дис... докт. техн. наук / М Ф Шаехов. - Казань, 2006.- 350 с.
88. Кумпан, Е.В. Модификация текстильных материалов из шерстяных и синтетических волокон с помощью высокочастотной плазмы пониженного давления: дис... канд. техн. наук/ Е В Кумпан. - Казань, 2006.- 158 с.
89. Тихонова, Н.В. Комплексные обувные материалы, модифицированные ВЧ плазмой, в производстве изделий из кожи: дис... канд. техн. наук/ Н. В.Тихонова. - Казань, 2006.- 146 с.
90. Ганин, В.В. Исследование термических свойств тканей, обработанных в плазме электрического разряда / В.В. Ганин, А.А. Вольнов, С.Г. Дульнев, Э.Ф. Чернова // Изв. вузов. Технология текстил. пром-ти.- 1990.- №2- С.65-67.
91. Вольнов, А.А. Применение УФ-излучения и плазмы высокочастотного барьерного разряда для модификации полимерных материалов /А.А. Вольнов, О.М. Хлопцева //Совершенствование химико-технологических процессов текстильного производства. - М.: ВЗМИ, 1986.- Вып.1.-С. 43-49.
92. Torsen, W.J. Milland M.M. Woo shrinkage Control and Surface Modification by Ozone / W.J. Torsen, W.N. Ward //J. Appl. Polym. Sci.- 1979.-V.24. -P.523-546.
93. Абдуллин И.Ш., Хамматова В.В., Кумпан Е.В. Оценка формоустойчивости костюмных тканей после воздействия потока плазмы ВЧЕ разряда/ И.Ш. Абдуллин, В.В. Хамматова, Е.В. Кумпан // Изв.вузов. Технология текстил. пром-ти. 2006.- №4.- С. 92-94.
94. Садова, С.Ф. Природа изменений физико-химических свойств шерсти, обработанной плазмой тлеющего разряда / С.Ф. Садова, Н.Н. Баева, В.А. Шарпаты //Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1992. -№2. - С.101-103.

95. Хамматова, В.В. Использование плазмы ВЧЕ разряда для получения формоустойчивых головных уборов / В.В. Хамматова // Изв.вузов. Технология текстил. пром-ти. 2005.-№3.- С.91-94.
96. Урбанчик, Г.В. Возможности улучшения свойств волокон из полиэтилентерефталата методом обработки в низкотемпературной плазме / Г.В. Урбанчик, Б. Липп-Симонович, С. Ковальска //Материалы IV Междунар. конгресса химиков –колористов социалистических стран «ИНТЕРКОЛОП-85»- Варна, 1985.-Т.1.- С.86-99.
97. Садова, С.Ф. .Использование низкотемпературной плазмы в отделке шерстяных материалов/ С.Ф. Садова //Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Т.ХI-5.- С.85-118.
98. Мальцева, С.В. Устойчивость гидрофильности льняных тканей после плазменной обработки / С.В. Мальцева, А.И. Максимов //Текстильная химия.- 1994.- №1.- С. 81-85.
99. Шарнина, Л.В. Исследование эффекта устойчивости плазменной активации текстильных материалов / Л.В. Шарнина, И.Б. Блиничева // Деп. в ОНИИТЭ-ХИМ, Черкассы, №627-ХП89, 04.07.89.
100. Шарнина, Л.В. Влияние плазменного воздействия и окислительных обработок на суровое льняное волокно /Л.В. Шарнина, И.Б. Блиничева, Е.Л. Владимирцева // Тез. докл. науч.-техн. конф. “Физика и механика композиционных полимерных материалов”, Гомель, 1991.- С.36 - 37.
101. Шарнина, Л.В. Плазмохимическая малооперационная технология подготовки льносодержащих тканей / Л.В. Шарнина, И.Б. Блиничева, Е.Л. Владимирцева // Сб. материалов науч.-техн. конф. «Текстильная химия».- Иваново, 1992.- С.41.
102. Кричевский, Г.Е. Химическая технология текстильных материалов: учеб. для вузов. В 3 т. / Г.Е. Кричевский.- М.: Российский заочный институт текстильной и легкой промышленности, -2000. –Т.І.-436 с.; 2001.-Т.ІІ.-540 с.; 2001.-т.ІІІ.- 298 с.
103. Мельников, Б.Н. Физико-химические основы процессов отделочного производства / Б.Н. Мельников, Т.Д. Захарова, М.К. Кириллова.- М.: Легкая и пищевая промышленность.-1982. -280 с.
104. Справочник по химической технологии обработки льняных тканей. Под ред. Фриндланда Г.И.- М.: Легкая индустрия, 1973.-408 с.
105. На всероссийской ярмарке - льняные обои//Легпром Бизнес, 2001.- 3(76).- С.14.
106. Браунс, Ф.Е., Браунс Д.А. Химия лигнина / Ф.Е. Браунс, Д.А. Браунс. - М.: Лесн. Пром–сть.- 1963. - 864 с.
107. Панкратова, Е.В. исследование возможности интенсификации процесса беления льняных материалов, обработанных низкотемпературной плазмой/ Е.В.

Панкратова, М.В. Митяева, С.Ф. Садова // Сб. докл. Междунар. симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. ISTARС. - Иваново, 2005.-Т.1.- С. 393 - 396.

108. Шарнина, Л.В. Низкотемпературная плазма как основа создания современных текстильно-химических технологий /Л.В. Шарнина //Химические волокна.- 2004. - №. 6 - С. 32-37.

109. Титова, Ю.В. Образование пероксида водорода в водных растворах электролитов под действием тлеющего разряда / Ю. Титова, А.И. Максимов // Текстильная химия.- 2000.- №1(17).- С. 49-55.

110. Joshi, A.A. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution/ A.A. Joshi, B.R. Locke, W.C. Finney //Journal of hazardous materials. - 1995.- V.41.- P. 3-30.

111. Гриневич, В.И. Неравновесные плазмохимические процессы в защите окружающей среды: дис... докт. хим. наук /Гриневич Владимир Иванович. - Иваново, 2002.- 269 с.

112. Лазарева, А.П. Мерсеризация хлопчатобумажных и хлопкополиэфирных тканей, активированных низкотемпературной плазмой/ А.П. Лазарева.-М., 1988.-14 с. Деп. в ЦНИИТЭИЛегпром 06.06.88, № 2447 - ЛП.

113. Stone, K.E. Textile Bull.-1962.- V. 88.- P.65-69.

114. А.С. №913766 (СССР). Способ крашения полиэтилентерефталатных волокон /А.И. Максимов, В.И. Гриневич, Л.С. Сальникова, М.В. Акулова, И.Б. Блиничева; заявитель и патентообладатель Ивановский государственный химико-технологический институт.- №2894046; заявл. 3.01.1980; опубл.16.10.81.

115. Шарнина, Л.В. Исследование деструкции красителей в плазме барьерного разряда/ Л.В. Шарнина, И.Б. Блиничева, В.И. Гриневич, К.Е. Румянцева //Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 1993.- Т. 36.- № 5.- С. 105 - 109.

116. Горберг, Б.Л. Модификация поверхности текстильных материалов путем нанесения нанослоев магнетронным распылением в вакууме /Б.Л. Горберг, А.А Иванов, В.А. Стегнин //Каталог разработок Ивановской области VII Московский международный салон инноваций и инвестиций.- М. 2007, С.50-51.

117. Горберг, Б.Л. Использование низкотемпературной плазмы тлеющего разряда низкого давления для обработки текстильных материалов / Б.Л. Горберг, А.А Иванов, В.А. Стегнин //IV Межд. симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии.- Иваново, 2005. -С.586-589.

118. Циркина, О.Г. Малозатратные технологии подготовки и крашения суровых хлопчатобумажных тканей с повышенной поверхностной плотностью/ О.Г. Циркина, Л.В. Шарнина, А.Л. Никифоров //Инф. листок.ЦНТБ, Иваново, № 62-94, серия Р 64.29.17, 1994.

119. Лещева, О.А. Новые технологии колорирования серого льна /О.А. Лещева, Е.Л. Владимирцева, Л.В. Шарнина //Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2005. - Т.48. - Вып. 3 .- С. 64-66.
120. Лещева, О.А. Современные тенденции в художественно-колористическом оформлении льняных тканей / О.А. Лещева, Е.Л. Владимирцева, Л.В. Шарнина // Изв. вузов. Технология текстил. пром–ти. - 2005. - №2.- С. 53-56.
121. Бурмистрова, М.Ю. Влияние предварительной обработки в тлеющем разряде на маломодульную пропитку гидрофобных тканей /М.Ю. Бурмистрова и др.//Изв. вузов. Технология текстил. пром-ти, 1988.- №1.- С. 61 -63.
122. Seegar, M. Analysis of Plasma Polymerized Hydrocarbonates by Pyrolysis Gas Chromatography /M. Seegar //J.Polymer Sci.-1977.-№5.-P.1404 – 1411.
123. Byrn, G.A., Braun K.C. Modification of Textiles by Glow Discharge Reactions/ G.A Byrn, K.C. Braun // J. Soc. Dyers Colour.- 1972.- №3.-P.113-117.
124. Горберг, Б.Л. Модификация полиэфирных тканей методом газовой прививочной полимеризации /Б.Л. Горберг и др// Изв. вузов. Технология текстил. пром–сти.- 1983.-№1.-С.44-47.
125. Светцов, В.И. Использование плазмы для обезвреживания отходов плазмохимического травления/ В.И. Светцов //Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Т.ХI-5.- С.75-84.
126. Абдуллин, И.Ш. Модификация натуральных кожевенных и меховых материалов с использованием высокочастотного разряда пониженного давления/. И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, М.Ф. Шаехов //Энциклопедия низкотемпературной плазмы. М.:ЯНУС -К .-Серия Б. Т.ХI-5. Прикладная химия плазмы. - С.119-159.
127. Сысоев, В.А. Хромсберегающие технологии получения мехового полуфабриката с применением неизоцианатных уретанов и плазменной обработки: дис...докт. техн. наук/ В. А Сысоев. - Казань, 2006. - 273 с.
128. Абдуллин, И.Ш. Структурирование коллагена полиалкиленкарбонатами под воздействием низкотемпературной плазмы в условиях вакуума// ХУП Менделеевский съезд по общей и прикладной химии,- Казань, 2003.- С.331.
129. Абдуллин, И.Ш. Применение низкотемпературной плазмы в технологии бесхромового дубления/ И.Ш. Абдуллин, В.А. Сысоев, А.И. Салимова// Материалы всер.науч.-техн. конф. «Физика низкотемпературной плазмы».- Петрозаводск, 2004.- С.172-174.
130. Бубнов, А.Г. Изучение процессов очистки сточных вод методом низкотемпературной плазмы барьерного разряда/ А.Г. Бубнов и др.//Инженерная экология.- 2002.-№4.-С.27-32.
131. Дисперсно-армированные бетоны и конструкции из них: Тезисы докладов Республиканского совещания. – Рига: 1975. – 143 с.

132. Технология бетона и железобетонных изделий: Сб. науч. тр. / Редкол.: Г.Д. Алферов и др. – Красноярский ПромстройНИИПроект, Красноярск:1988. – 97 с.
133. Ратионов, В.Б. Химия в строительстве / В.Б. Ратионов, В.М. Иванов.– М.: Наука, 1977. – 148 с.
134. Шейкин, А. Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. –М.: 1979. –344 с.
135. Пашенко, А.А. Физико-химические основы композиции неорганическое вяжущее - стекловолокно / А.А. Пашенко, В.П. Сербин, В.С. Клименко, А.П. Паславская. – Киев: Наук Думка, 1979. – 223 с.
136. Шейкин, А. Е. Прочность цементного камня на глиноземистом цементе и факторы ее определяющие / А.Е. Шейкин, Ф.Н. Рабинович // Доклады академии наук СССР. - 1967. – Т. 177, №6. – С. 1407-1410.
137. Крикунова, К.Ф. Технический анализ при отделке тканей и трикотажных изделий: учебник для техникумов /К.Ф. Крикунова, И.К Крикунова. – М.: М. Легпромбытиздат, 1989– 256 с.
138. Козлов В.В. Исследование цементных композиций, наполненных полимерными волокнами / В.В. Козлов, Р.М. Ахмеднабиев // Изв. вузов. Строительство и архитектура. - 1987. -№2. – С. 51 – 55.
139. Григорьева Л.С. Цементно-волоконные изделия с частичной заменой асбеста целлюлозным волокном / Л.С. Григорьева, М.Б. Рабей, О.В. Сулейман // Изв. вузов. Строительство и архитектура. - 1992. -№10. – С. 25-26.
140. Воробьев В. А. Эффективные теплоизоляционные материалы на основе целлюлозных волокон /В.А.Воробьев // Изв. вузов. Строительство. - 1997. - №5. –165 с.
141. Материалы, армированные волокном / Пер. с англ. Л.И. Сычевой, А.В. Воловина. – М.: Стройиздат, 1982. – 180 с.
142. Рабинович Ф. Н. Бетоны, дисперсно-армированные волокнами / Ф.Н. Рабинович. -М.: НИИЖБ, 1976. - 73 с.
143. А.с. 1350146 СССР, МКИ 3 с 04 в 13/18. Способ изготовления асфальтобетонной смеси / Готовцев В.М., Зайцев А.И., Галицкий И.В., Баскаков Д.В., 1978.
144. А.с. 1778098 СССР, МКИ 3 с 04 в. RU (11) 2114081 (13) С1 Способ приготовления фибробетонных изделий. (СССР). 1995.
145. А.с. 95116317/03 6 С04В28/02, С04В111:20. Фибробетонная смесь./ Барабаш Д.Е.; Москаленко В.И.; Шубин В.И.; Салогуб Л.П. (СССР) 1998.
146. Малинина, Л.А. Опыт изготовления изделий из фибробетона в СССР и за рубежом / Л.А. Малинина, К.М. Королев, В.П. Рыбасов: Обзор ВНИИЭСМ. – М.- 1981. – 35 с.

147. Собакина, С. А. Влияние суперпластификатора С-3 на формование плит из стеклофибробетона: сборник научных трудов/ С.А. Собакина, В.В. Тревашова . - Л.: ЛенЗНИИЭП, 1984. С. 79-84.
148. Собакина, С. А. Исследование некоторых технологических переделов для изготовления тонкостенных конструкций из стеклофибробетона /Сб. трудов. - Л.: ЛенЗНИИЭП, 1984. - С. 67-78.
149. Пащенко, А. А. Армирование цементного камня минеральным волокном/ А.А. Пащенко, В.П. Сербин. – Киев: Наук думка, 1979. – 223 с.
150. А.с. 1535000 СССР, МКИ 3 с 04 в 35/52. Способ обработки углеродных волокон/ В. И. Костиков, И. М. Бодров, А. А. Васильев и др, 1991 г. №16 – 2с.
151. Bushuev, N // Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.). -1982.- №27. - P. 341.
152. Федосов, С.В. Применение плазмы в производстве фибробетонов / С.В. Федосов, Б.Н. Мельников, М.В. Акулова, Л.В. Шарнина, В.К. Елин // XI польско-российский семинар Теоретические основы строительства: Доклады. – М.: Изд-во Ассоц. строит. вузов, 2002. - С. 325-330.
153. Федосов, С.В. Перспективы применения низкотемпературной плазмы в производстве фибробетонов / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Б.Н. Мельников, Л.В. Шарнина, В.К. Елин //Сб. материалов 3 Междунар. симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. ISTARС - Иваново, 2002.- С. 333-334.
154. Федосов, С.В. Конструкционно-теплоизоляционные материалы на основе плазмомодифицированных волокон / С.В. Федосов, М.В. Акулова, В.К. Елин, Е.П. Чекулаева // Актуальные проблемы науки в АПК: Материалы 55-й междунар. научно-практич. конф. – Кострома: Изд. КГСХА, 2004. - Т.1. - С. 39-40.
155. Горшков, В.С. Термография строительных материалов / В.С. Горшков — М.: Стройиздат, 1968. — 260 с.
156. Акулова, М. В. Плазмохимическая активация тканей из полиэфирных нитей и их смесей с природными волокнами: Автореферат дис.... канд. техн. наук/Акулова Марина Владимировна- Иваново, 1982. -162 с.
157. Кокурина, Г.Л. Методы исследования строительных материалов (дериватография): методические указания к выполнению лабораторных работ /Г.Л. Кокурина.- Иваново: ИГАСА, 1998. - 54 с.
158. Берг, О.Я. Физические основы прочности бетона и железобетона / О.Я.Берг. — М.: Госстройиздат, 1961. - 260 с.
159. Технология и долговечность дисперсно-армированных бетонов: сб. трудов Ленинградского зонального научно - исследовательского и проектного института типового и экспериментального проектирования жилых и обществ. зданий. – Л.: ЛенЗНИИЭП, 1984. – 127 с.
160. Лобанов, И. А. Основы технологии дисперсно-армированных бетонов/ И.А.Лобанов. -Л.: ЛДНТП, 1982.



161. Колтунова, В.В. Влияние высоких температур на отдельные гидратированные минералы портландцемента/ В.В. Колтунова // Тр. НИИЖБ: Технология и свойства жароупорных бетонов. 1959. Вып. 7.
162. Васильев, Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ/ Е.К.Васильев, М.М. Нахмансон. - Новосибирск: Наука, 1986.
163. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ/ С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков - М.: Металлургия, 1970.
164. Мчедлов-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян. М.: Стройиздат, 1988.- 303 с.
165. Михеева, И.В. Рентгенографический определитель минералов / И.В. Михеева. Л.: Недра, 1965. – Т.2. 363 с.
166. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня/ Под ред. Л.Г. Шпыновой. Львов: Вища шк., 1981. – 158 с.
167. Горшков, В.С. Савельев В.Г., Абакумов А.В. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы/ В сб: Структура и свойства. - М.: Стройиздат, 1995.-576 с.
168. Состав фибробетона : патент РФ № 2245860, опубл. Б.И. №4 от 10.02.2005. / Федосов С.В., Мельников Б.Н., Шарнина Л.В., Акулова М.В., Елин В.К. 2005.
169. Елин, В.К. Фибробетон, армированный волокнами, модифицированными плазмой тлеющего разряда: дис... канд. техн. наук/ Елин Владимир Константинович.- Иваново, 2006.- 155 с.

Научное издание

Акулова Марина Владимировна  
Мельников Борис Николаевич  
Федосов Сергей Викторович  
Шарнина Любовь Викторовна

ПРИМЕНЕНИЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА  
В ТЕКСТИЛЬНОЙ И СТРОИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
Монография

Редактор О.А.Соловьева

Подписано в печать 28.02.2008. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.  
Усл. печ. л. 13,49. Уч.-изд. л. 14,96. Тираж 150 экз. Заказ  
ГОУ ВПО Ивановский государственный химико–технологический  
университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании  
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»  
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7