

УДК 677.027

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ БУМАГИ: ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

**В.Т. Гаврильчик**

*Белорусский государственный университет транспорта, Гомель*

## PLASMACHEMICAL MODIFICATION OF PAPER: INFLUENCE ON MECHANICAL AND ADSORPTION PROPERTIES

**V.T. Gavrilchik**

*Belarusian State University of Transport, Gomel*

Определены основные закономерности процессов, протекающих при осуществлении последовательно проводимой обработки в барьерном электрическом разряде целлюлозосодержащих материалов и нанесения на их поверхность полимерных покрытий из активной газовой фазы. Показано, что такая обработка позволяет значительно повысить гидрофобность бумаги, стойкость к истиранию текста, нанесенного на ее поверхность.

**Ключевые слова:** целлюлозосодержащие материалы, тлеющий разряд, полимерное покрытие, истирание.

In the paper the basic laws of the processes taking place during the realisation of consistently spent processing in the barrier electric category of cellulosecontain materials and drawing polymeric coverings from an active gas phase on their surface are defined. It is shown that such a technique allows raising water repellency of paper and firmness to abrasion of the text applied on its surface.

**Keywords:** cellulosecontain materials, glow discharge, polymer coating, abrasion.

### **Введение**

Известно, что плазмохимическая обработка приводит к изменению структуры, протеканию специфических химических реакций в поверхностном слое материалов, конечным результатом которых являются структурные изменения, формирование поверхностных слоев с определенным химическим составом, что в итоге, эффективно влияет на физико-химические свойства обработанных материалов. При этом активно развиваются как методы, использующие электрические газовые разряды при атмосферном и пониженном давлении, так и методы, основанные на создании активной газовой фазы путем диспергирования в вакууме исходного, как правило, органического материала при воздействии на него концентрированного потока энергии [1], [2].

При обработке в активной газовой фазе создаются специфические условия, существенно изменяющие протекание физико-химических, в том числе и адсорбционных процессов [3]. Так, например, при реализации методов обработки в вакууме осуществляется непосредственное взаимодействие молекул аппретирующего вещества с поверхностью обрабатываемого материала, свободной от адсорбированных веществ жидких технологических сред. При этом молекулы аппрета находятся, как правило, в возбужденном состоянии, что определяет их высокую химическую активность и сказывается на природе, структуре формирующихся поверхностных слоев и свойствах обработанных материалов. Особенно

актуальной является разработка новых эффективных методов поверхностной и объемной обработки целлюлозосодержащих материалов, имеющих, как правило, капиллярно-пористую структуру, что в значительной степени ограничивает функциональные возможности применения растворных методов нанесения аппретирующих слоев, например, на поверхность бумаги с нанесенным текстом с целью ее защиты, придания документам повышенной стойкости к истиранию, повышения гидрофобных и других свойств при сохранении внешнего вида, фактуры, цвета изображения. Отметим также, что методами плазмохимии удастся совместить в едином технологическом цикле процессы аппретирования и физического модифицирования, нанесения функциональных слоев, например, электропроводных, теплоотражающих, барьерных и с другими специфическими свойствами. Данные процессы характеризуются высокой экономией материальных ресурсов и энергии, являются экологически чистыми по сравнению с традиционными растворными методами [4].

Основной целью настоящей работы является установление особенностей процессов, протекающих при реализации комбинированного метода модифицирования целлюлозосодержащих материалов, включающего обработку в электрических разрядах и последующее осаждение тонкого слоя полимера из активной газовой фазы, изучение влияния такой обработки на свойства материала.

### 1 Методика исследования

Процесс модифицирования пленочных целлюлозосодержащих материалов в плазме импульсного барьерного разряда осуществлялся с помощью установки, схема которой представлена в [5]. Конструкция установки позволяла в процессе обработки автоматически поддерживать постоянные параметры разряда. Путем изменения амплитуды высоковольтных импульсов мощность разряда плавно изменялась в пределах от 10 до 150 Вт. Частота следования импульсов в проведенных экспериментах оставалась неизменной и составляла 20 кГц, длительность импульса – 20 мкс. Обрабатываемый листовой материал протягивался через зону обработки с постоянной скоростью вращающимися валами-электродами.

Активную газовую фазу создавали электронно-лучевым диспергированием в вакууме исходного полимера по технологии, описанной в [6]. В качестве источника электронов использовалась электронно-лучевая пушка с катодом прямого накала, позволяющая формировать пучки с плотностью тока  $5 \dots 500 \text{ А/м}^2$ , энергией частиц  $0,1 \dots 2,5 \text{ кэВ}$ , площадью сечения пучка электронов  $(5 \dots 10) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ . Поток электронов направлялся на тигель с диспергируемым полимерным материалом. В результате воздействия потока электронов происходило образование летучих продуктов, которые затем осаждались на поверхности обрабатываемых изделий с образованием на них покрытия.

Химические изменения в поверхностных слоях материалов при модифицировании, состав покрытий определялся методами ИК-спектроскопии НПВО. Морфологические особенности покрытий изучались методами атомно-силовой (АСМ) с помощью НАНОТОП–203 и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа S-806.

В качестве основных параметров, характеризующих модифицированные поверхности и покрытия, использовали:

- гидрофобные свойства, оцениваемые по углу смачивания поверхности водой;
- стойкость к истиранию, определяемую с помощью специально разработанной методики [7];
- механические свойства (прочность бумаги на растяжение, прочность на излом при многократных перегибах).

### 2 Результаты и их обсуждение

Установлено, что при модифицировании только в барьерном разряде масса обрабатываемой бумаги заметно уменьшается при превышении мощности некоторого порогового значения, лежащего в интервале 30...35 Вт. Анализ полученных данных показывает, что скорость перемещения листа в зоне обработки не влияет

заметно на параметры травления, при обработке температура вала-электрода и бумаги не превышает  $50^{\circ}\text{C}$ . Основным параметром, определяющим характер воздействия разряда на состояние бумаги, является его мощность. Это дает основание сделать вывод о незначительном влиянии термоокислительной деструкции бумаги на изменение ее массы. ИК-спектроскопические исследования модифицированной бумаги подтвердили отсутствие значительной окислительной деструкции целлюлозы при используемых режимах обработки бумаги в барьерном разряде. Анализ проводился по полосам  $1740 \text{ см}^{-1}$  и  $1660 \text{ см}^{-1}$ , ответственным за поглощения  $\text{C=O}$  и  $\text{C=C}$  – групп соответственно. По отношению оптических плотностей полос поглощения  $D_{1430}/D_{900}$  обнаружено лишь уменьшение степени кристалличности волокон после обработки. Обработка в барьерном разряде уменьшает число ошибок в несколько раз. Наиболее устойчивым к истиранию оказывается текст, нанесенный на обработанную при более мягком режиме бумагу, когда интенсивное травление отсутствует.

Особенности плазмохимического аппретирования целлюлозосодержащих материалов путем нанесения полимерных покрытий из активной газовой фазы, влиянию его параметров на физико-механические свойства рассмотрены в [5]–[8].

На основании результатов моделирования физико-химических процессов, протекающих при осаждении тонких полимерных покрытий из летучих продуктов электроннолучевого диспергирования, можно показать, что скорость роста полимерной фазы определяется выражением

$$U_n = j_n + \frac{a^0}{l_3 \tau_a} - S_p \beta_u j_n \Theta_n + a^0 \left( 1 - \frac{1}{l_3 \tau_a} \right) \exp(-l_3 t),$$

где  $l_3 = KA_2^0 C + \frac{1}{\tau_a}$ ,  $K$  – константа скорости полимеризации под действием активных летучих фрагментов макромолекул;  $\tau_a$  – среднее время жизни фрагментов в адсорбированном состоянии;  $t$  – время осаждения;  $a^0$ ,  $C$ ,  $A_2^0$  – постоянные для данного полимера величины;  $S_p$  – эффективный коэффициент ионного распыления;  $\Theta_n$  – степень заполнения поверхности низкомолекулярными продуктами распыления;  $\beta_u$  – степень ионизации поступающего на поверхность потока  $j_n$ .

Анализ полученного выражения показывает, что скорость роста тонких полимерных слоев в значительной степени зависит от таких параметров, как  $\tau_a$ ,  $K$ , значения которых определяются адсорбционными свойствами материала подложки и существенно возрастают при ее активационной обработке. В связи с этим одним из направлений повышения эффективности модифицирования бумаги является сочетание обработки в электрических разрядах и последующее

осаждение активных частиц диспергирования полимеров.

Установлено, что эффект повышения износостойкости текста, нанесенного на поверхность бумаги, при такой обработке зависит от режима обработки в тлеющем разряде, природы полимера и режима испытания. Наиболее высокая износостойкости при истирании сухим индентором достигается при оптимальных режимах обработки (мощность разряда  $P=60$  Вт) и нанесении покрытия ПТФЭ (рисунок 1).

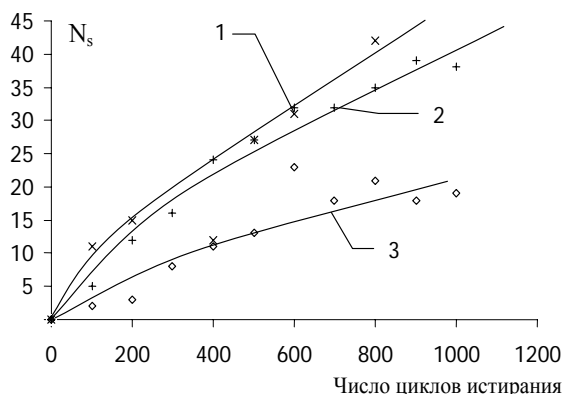


Рисунок 1 – Изменение числа ошибок распознавания  $N_s$  в процессе истирания сухим индентором бумаги, обработанной в барьерном разряде (1), предварительно обработанной в разряде и с последующим нанесением покрытия ПИ (2), ПТФЭ (3)

При нанесении покрытия ПИ параметр предварительная обработка бумаги в тлеющем разряде практически не оказывает значительного влияния на износостойкость.

При истирании модифицированной бумаги влажным индентором кинетика износа значительно изменяется. Установлено, что уже при 50 циклах истирания начинается катастрофический износ исходной бумаги. При этом основным механизмом износа является скатывание, что сказывается на форме полученных кинетических кривых. Нанесение полимерных покрытий независимо от их природы заметно и примерно в одинаковой степени повышает устойчивость бумаги к истиранию при данных условиях испытания. Дальнейшее повышение устойчивости к истиранию влажным индентором можно добиться путем нанесения покрытия ПИ на бумагу, предварительно обработанную в барьерном разряде при мощности разряда 60 Вт (рисунок 2).

При этом показано, что данный эффект сохраняется при нанесении покрытия ПИ через 14 и более суток после обработки бумаги в разряде.

Повышение устойчивости текста, нанесенного на активированную бумагу, к истиранию связано с проявлением более сильного адгезионного взаимодействия печатной краски с подложкой. Это подтверждается более высокой

(в среднем на 10–20%) износостойкостью бумаги при реализации обработки по схеме активация – печать – нанесение покрытия в сравнении с износостойкостью материала, обработанного по схеме печать – активация – нанесение покрытия, данными оценки гидрофобных свойств модифицированной бумаги (таблица 1).

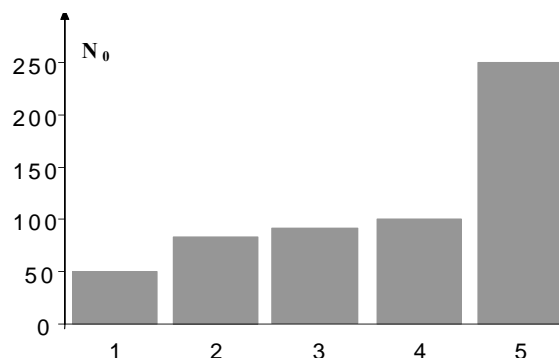


Рисунок 2 – Число циклов истирания до начала интенсивного изнашивания  $N_0$  при трении влажным индентором по бумаге без покрытия (1), с покрытием ПТФЭ (2), с покрытием ПИ (3), обработанной в разряде и с покрытием ПТФЭ (4), обработанной в разряде и с покрытием ПИ (5)

Таблица 1 – Гидрофобные свойства модифицированной бумаги

Вид модификации	Угол смачивания до истирания, град.	Угол смачивания после истирания, град.
Без обработки	75	67
Нанесение покрытия ПИ на необработанную поверхность	92	78
Обработка в разряде при $P=30$ Вт, нанесение покрытия ПИ	96	83
Обработка в разряде при $P=60$ Вт, нанесение покрытия ПИ	103	91

Сохранение высокой гидрофобности поверхности после истирания свидетельствует об объемном характере модифицирования, значительном проникновении летучих частиц диспергирования в объем материала. При этом увеличение эффективной толщины наносимого на бумагу покрытия ПТФЭ (при относительно невысоких ее значениях) вызывает практически линейное повышение краевого угла смачивания.

### Выводы

Установлена высокая эффективность метода модифицирования целлюлозосодержащих материалов, заключающегося в предварительной плазменной обработке с последующим осаждением полимерного покрытия из активной газовой

фазы. Показано, что нанесение полимерных слоев политетрафторэтилена и полиамида на поверхность бумаги, предварительно активированной в плазме барьерного разряда, приводит к повышению стойкости нанесенного на ее поверхность текста к истиранию в 1,5 – 10 раз, значительной ее гидрофобизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бердичевский, М.Г. Нанесение покрытий. Травление и модифицирование полимеров с использованием низкоэнтальпийной неравновесной плазмы: обзор работ / М.Г. Бердичевский, В.В. Марусин // Сиб. отд-ние. Ин-т теплофизики. – Новосибирск, 1993. – 107 с.
2. *Плазмохимические реакции и процессы* / под редакцией Л.С. Полака. – М. : Наука, 1979. – 312 с.
3. Рогачев, А.В. Технологические особенности плазмохимического аппретирования и окрашивания волокнисто-тканевых материалов / А.В. Рогачев [и др.] // *Материалы, технологии, инструмент.* – 1998. – № 3. – С. 55–58.
4. *Способ обработки целлюлозосодержащих материалов* : пат. Респ. Беларусь, МПК 7 D 21H 19/16 / А.В. Рогачев, А.И. Егоров, В.Т. Гаврильчик, А.А. Рогачев, В.П. Казаченко ; заявитель и

патентообладатель Белорус. гос. ун-т трансп. – № а 20040121; заявл. 20.02.2004; опубл. 08.12.2006 / Дзярж. пат. кам. Рэсп. Беларусь.

5. Гаврильчик, В.Т. Влияние плазмохимического аппретирования целлюлозосодержащих материалов на их физико-механические свойства / В.Т. Гаврильчик // *Вестник БелГУТа : Наука и транспорт.* – 2003. – 1 (6). – С. 48–51.

6. *Физико-механические свойства целлюлозосодержащих материалов, аппретированных в активной газовой фазе* / В.Т. Гаврильчик [и др.] // *Материалы, технологии, инструмент.* – 2003. – Т. 8. – № 3. – С. 69–72.

7. Гаврильчик, В.Т. Влияние плазмохимической обработки целлюлозосодержащих материалов на устойчивость печатного текста к стиранию / В.Т. Гаврильчик // *Проблемы и перспективы развития транспортных систем и строительного комплекса.* – Гомель : БелГУТ. – 2003. – С. 86–87.

8. *Особенности обработки целлюлозосодержащих материалов в плазме барьерного разряда и ее влияние на адсорбционные свойства* / В.Т. Гаврильчик [и др.] // *Материалы, технология, инструмент.* – 2003. – № 3. – С. 99–103.

*Поступила в редакцию 29.11.10.*