

STEFAN BRZEZIŃSKI¹⁾, MARIAN ŻENKIEWICZ^{2)*)}, STEFAN POŁOWIŃSKI³⁾, DOROTA KOWALCZYK¹⁾, IWONA KARBOWNIK¹⁾, STANISŁAW LUTOMIRSKI⁴⁾, GRAŻYNA MALINOWSKA¹⁾

Zastosowanie wyładowań koronowych do modyfikowania warstwy wierzchniej włókienniczych materiałów polimerowych — analiza problemu, konstrukcja urządzeń i badania wstępne

Streszczenie — Przedstawiono wyniki prac konstrukcyjnych i badawczych dotyczących nowego zestawu urządzeń do modyfikowania warstwy wierzchniej włókienniczych materiałów polimerowych (WMP) metodą wyładowań koronowych. Na podstawie badań wstępnych stwierdzono, że dotychczas powszechnie stosowane urządzenia do modyfikowania tą metodą warstwy wierzchniej folii polimerowych są nieprzydatne w odniesieniu do WMP. Mianowicie, konieczna w tym przypadku zwiększona jednostkowa energia modyfikowania powoduje jednocześnie niedopuszczalne uszkodzenia termiczne modyfikowanego materiału. Ta część wyników badań, zrealizowana za pomocą laboratoryjnego zestawu urządzeń (LZU), stanowiła podstawę nowej koncepcji konstrukcyjnej, której głównym założeniem było wyeliminowanie tej wady.

Nowy, skonstruowany zgodnie z tą koncepcją prototypowy zestaw urządzeń (PZU) pozwala na odrębne wykorzystywanie i zastosowanie umieszczonych w nim szeregowo czterech elektrod wyładowczych. Rozdzielenie jednej strefy wyładowań koronowych o niezbędnej dużej mocy na kilka stref o mniejszej mocy zapobiega wspomnianym uszkodzeniom termicznym WMP oraz powoduje znacznie większą równomierność modyfikowania. Dalsze zwiększenie równomierności uzyskano dzięki zastosowaniu pięcioostrzowych elektrod wyładowczych. Badania opracowanego PZU wykazały, że funkcjonuje on poprawnie i umożliwia właściwe modyfikowanie WMP. Istotną jego zaletą są możliwości nanoszenia aerozolu na modyfikowany materiał oraz generowania wyładowań koronowych w różnych gazach, co stwarza nowe perspektywy rozwoju technologii modyfikowania warstwy wierzchniej różnych rodzajów WMP. Wstępna część artykułu obejmuje przegląd literatury dotyczącej uszlachetniania WMP metodą plazmy niskotemperaturowej oraz obszernie omówienie istoty metody wyładowań koronowych.

Słowa kluczowe: włókiennicze materiały polimerowe, modyfikowanie warstwy wierzchniej, wyładowania koronowe, urządzenia do wyładowań koronowych.

APPLICATION OF CORONA TREATMENT TO MODIFY THE SURFACE LAYER OF TEXTILE POLYMER MATERIALS. ANALYSIS OF THE ISSUE, DESIGN OF EQUIPMENT, AND PRELIMINARY STUDIES

Summary — The article shows the results of the designing and research work relating to a new set of equipment being intended for modification of the surface layer of textile polymer materials by the corona treatment. Based on the preliminary results it was found that the equipment commonly used presently for modification of the surface layer of polymer films by the corona treatment was useless in relation to modification of textile polymer materials. Although increase in the unit energy of the corona treatment with the latter system had improved the modification effects, the material being modified became thermally damaged to an unacceptable degree (Fig. 1—4). Therefore, a new design of the corona treatment unit was elaborated, which could modify the material several times using such a discharge unit energy that would not damage that material (Fig. 5—7). The new set of the equipment, based on this idea, includes two, three or four discharge electrodes placed in this set in series. The number of the electrodes depends on the properties of the material being modified. Partition of one zone of high-power corona discharge into several zones of lower power prevents thermal damage of the material and makes the modification much more uniform. Use of the five-tip discharge electrodes still increases the modification uniformity. The tests of the new corona treatment unit showed that it worked correctly and enabled to modify textile polyester materials properly. Deposition of an aerosol

¹⁾ Instytut Włókiennictwa, ul. Brzezińska 5/15, 92-103 Łódź.

²⁾ Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

³⁾ Politechnika Łódzka, Katedra Chemii Fizycznej Polimerów, ul. Żeromskiego 16, 92-103 Łódź.

⁴⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

*) Autor do korespondencji; e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

onto the material being modified and carrying out the corona treatment process in various gases are other essential features of the new equipment set. This creates new perspectives for development of the techniques for modification of the surface layer of different textile polymer materials.

Key words: textile polymer materials, surface layer modification, corona discharge, corona treatment units.

Tradycyjne chemiczne procesy ulepszania włókienniczych materiałów polimerowych (WMP — rozumianych także jako włókna polimerowe lub wytwory z tych włókien) najczęściej polegają na modyfikowaniu ich warstwy wierzchniej. Procesy takie przeprowadza się zazwyczaj w środowisku wodnym a są one wodo-, energo- oraz materiałochłonne i stwarzają poważne zagrożenie środowiska naturalnego. Źródło zagrożeń stanowią przede wszystkim ścieki poprodukcyjne o dużej zawartości trudno degradowalnych zanieczyszczeń [1].

Aby ograniczyć skażenie a także ze względu na stale pogłębiający się deficyt źródeł wody i energii oraz związany z tym szybki wzrost ich cen, od wielu lat prowadzi się w skali światowej badania nad alternatywnymi procesami modyfikowania WMP. Celem takich badań jest opracowanie technologii tańszych i mniej obciążających środowisko naturalne niż tradycyjne procesy sorpcyjne, powszechnie stosowane we włókiennictwie. Przeprowadzenie tych nowych procesów powinno zapewniać dobre i trwałe w warunkach użytkowania oraz konserwacji, właściwości użytkowe modyfikowanych materiałów. Dotyczy to m.in. włókien jak również tkanin z różnego rodzaju poliestrów wytwarzanych najnowszymi metodami, mających przy tym bardzo szerokie zastosowania w technice i medycynie [2]. Jednocześnie w realizowanym procesie modyfikacji nie mogą następować niekorzystne zmiany innych, niezwiązanych z warstwą wierzchnią ważnych właściwości WMP, takich jak np. wytrzymałość lub sprężystość [3].

W początkowym okresie badań przedmiotem szczególnego zainteresowania była metoda plazmy niskotemperaturowej generowanej w warunkach niskiego ciśnienia [4], później natomiast technika wyładowań koronowych [5]. Te metody zostaną więc scharakteryzowane poniżej.

METODA PLAZMY NISKOTEMPERATUROWEJ

Spośród wielu różnych koncepcji nowych procesów uszlachetniania powierzchni WMP — np. drukowania sublimacyjnego w fazie gazowej lub barwienia w środowisku CO₂ w warunkach nadkrytycznych — to właśnie z różnymi sposobami stosowania plazmy niskotemperaturowej generowanej w warunkach niskiego ciśnienia (zawsze <10 hPa; najczęściej w zakresie 0,1—1,0 hPa) przez długi czas wiązano duże nadzieje [4, 6, 7]. Plazmę niskotemperaturową stanowi częściowo zjonizowany gaz, będący mieszaniną jonów, elektronów, neuronów, fotonów, wolnych rodników, metastabilnych form wzbudzonych atomów tego gazu oraz atomów i frag-

mentów cząsteczek elektrycznie obojętnych. Taka plazma o temperaturze <10⁴ K jest generowana w komorze próżniowej pod wpływem szybkozmiennego pola elektromagnetycznego. Średnia temperatura panująca w komorze nieznacznie tylko przewyższa temperaturę otoczenia [8—10].

Energia pola elektromagnetycznego powoduje ruch elektronów i jonów, a tym samym zderzenia cząstek plazmy. Prowadzą one do powstawania cząstek chemicznie reaktywnych, przede wszystkim wolnych rodników i cząstek wzbudzonych. Poruszające się składniki plazmy, natrafiając na wprowadzony do komory wyładowczej WMP, zapoczątkowują dysocjację wiązań makrocząsteczek polimeru i następnie tworzenie się w jego warstwie wierzchniej wysoce reaktywnych ugrupowań chemicznych. Ugrupowania takie mogą reagować również z atomami i cząsteczkami różnych substancji nanoszonych celowo na powierzchnię WMP podczas jej modyfikowania. W rezultacie uzyskuje się możliwość określonych funkcjonalizacji warstwy wierzchniej WMP dzięki powstawaniu związanych z nią chemicznie, a więc w sposób trwały, inkrustacji lub powłok. Tego rodzaju powłoki, o grubości nieprzekraczającej na ogół kilkudziesięciu nanometrów, nadają WMP nowe właściwości, często lepsze niż uzyskiwane w wyniku sorpcyjnych procesów wykończalniczych [11—13].

Drugim efektem oddziaływań plazmy niskotemperaturowej, zależnym od warunków modyfikowania, są zmiany chropowatości powierzchni WMP, zachodzące głównie pod wpływem padających na nią elektronów o dużej energii kinetycznej. Konsekwencją tego są nano- lub mikrozmiany warstwy wierzchniej WMP wynikające z jej utlenienia lub/i ablacji. Modyfikacja ta dotyczy na ogół warstwy cieńszej niż 100 nm i powoduje znaczne rozwiniecie powierzchni właściwej WMP nie oddziałując przy tym na jego właściwości mechaniczne [11, 13, 14].

Efektem prowadzonych od ponad 40 lat badań nad wykorzystaniem plazmy niskotemperaturowej do uszlachetniania WMP są opracowania wielu nowych metod i procesów technologicznych. Pomimo na ogół dobrych wyników techniki te jednak nie znalazły szerszego zastosowania przemysłowego [6, 15] ze względu na dużą energochłonność i małą wydajność a także wymóg prowadzenia procesu w specjalnych komorach, w warunkach utrzymywanego na stałym poziomie niskiego ciśnienia. To ostatnie jest kosztowne i trudne technicznie (duże zużycie energii przez pompy próżniowe, konieczność utrzymywania szczelności komory wyładowczej), zwłaszcza w przypadku WMP porowatych

i zawierających znaczne ilości powietrza. Ponadto, osiągnięcie odpowiednich efektów modyfikowania jest możliwe dopiero po stosunkowo długim czasie oddziaływania plazmy niskotemperaturowej, co nie pozwala na realizowanie wydajnych procesów ciągłych. Mimo wieloletnich i do chwili obecnej kontynuowanych badań angażujących znaczne środki finansowe, przedstawione ograniczenia spowodowały, że procesy modyfikowania WMP za pomocą plazmy niskotemperaturowej nie zyskały większego znaczenia przemysłowego. W Europie po 1995 roku, praktycznie biorąc, zaniechano odpowiednich prac wdrożeniowych [15].

METODA WYŁADOWAŃ KORONOWYCH

Początki modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych metodą wyładowań koronowych sięgają pierwszej połowy lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku. Istotną rolę odegrały tu amerykańskie patenty [16, 17] dotyczące zarówno koncepcji metody, jak i konstrukcji urządzenia służącego do jej realizacji. Podstawy fizyczne i chemiczne koronowego modyfikowania polimerów opisano już wyczerpująco, przy czym w początkowej fazie badania dotyczyły polietylenu [18–20]. Rosnący zakres wykorzystania tej techniki był stymulatorem wszechstronnego rozwoju zarówno konstrukcji urządzeń umożliwiających jej stosowanie, jak i sposobów oceny skuteczności [10, 21, 22].

W odróżnieniu od plazmy niskotemperaturowej generowanej w warunkach niskiego ciśnienia, plazma powstająca pod wpływem wyładowań koronowych (mająca także charakter plazmy niskotemperaturowej) jest generowana pod ciśnieniem atmosferycznym lub niewielkim nadciśnieniem. Powstaje ona w przestrzeni międzyelektrodowej w wyniku różnicy napięć między elektrodami wysokiego i niskiego napięcia, wynoszącej na ogół ok. 15 kV. W zdecydowanej większości urządzeń częstotliwość tego napięcia przekracza 20 kHz, a elektroda niskiego napięcia jest uziemiona. Plazma może być generowana w atmosferze zarówno powietrza, jak i różnych gazów aktywnych lub obojętnych. Modyfikowany materiał przemieszcza się w przestrzeni międzyelektrodowej, przy czym znajduje się zazwyczaj w bezpośrednim kontakcie z elektrodą niskiego napięcia. Odległość między elektrodami powinna być o 0,3–2 mm większa od grubości modyfikowanego materiału [10, 23]. Pod wpływem zmiennego pola elektromagnetycznego elektrony znajdujące się w przestrzeni międzyelektrodowej uzyskują energię kinetyczną wynoszącą średnio ok. 10 eV, po czym zderzają się z cząsteczkami powietrza lub powietrza z domieszką innego gazu (np. He lub N₂), co prowadzi do powstawania ozonu oraz tlenków azotu. Elektrony o energii kinetycznej większej niż energia wiązań w modyfikowanym materiale, uderzając w ten materiał, modyfikują jego warstwę wierzchnią. Podstawowe mechanizmy tego procesu są tu podobne jak w przypadku plazmy niskotemperaturowej [24–26]

a na zmiany zachodzące w warstwie wierzchniej WMP na skutek wyładowań koronowych zasadniczy wpływ mają następujące czynniki:

— Warunki procesu, tj. jednostkowa energia modyfikowania (E_j — energia wyładowań przypadająca na jednostkę powierzchni modyfikowanego WMP), czas oddziaływania wyładowań oraz częstotliwość napięcia przykładanego do elektrod [10, 23, 27, 28]. Wartość E_j ($J \cdot m^{-2}$) oblicza się na podstawie wzoru:

$$E_j = P \cdot (L \cdot v)^{-1} \quad (1)$$

gdzie: P — moc wyładowań koronowych (W), L — długość elektrody wyładowczej (m), v — prędkość przesuwu WMP w przestrzeni międzyelektrodowej ($m \cdot s^{-1}$).

— Właściwości modyfikowanego WMP, np. rodzaj polimeru i stopień jego krystaliczności [6, 23, 27, 28].

— Odległość między elektrodami wyładowczymi (szczelina międzyelektrodowa) wpływająca w sposób istotny na wartość napięcia rozpoczynającego proces powstawania plazmy, równomierność wyładowań oraz ilość powstającego ozonu [10, 23].

— Właściwości gazu, w którym zachodzą wyładowania koronowe i zawartość w nim cząsteczek wody (od ich ilości zależy powstawanie grup OH biorących udział w reakcjach przebiegających w warstwie wierzchniej modyfikowanego WMP) [4, 10, 23].

— Cechy konstrukcyjne urządzenia do wyładowań koronowych [10, 23].

Wyładowania koronowe — ze względu na zdolność do modyfikowania warstwy wierzchniej polimerów w bardzo krótkim czasie umożliwiającą prowadzenie procesu metodą ciągłą — znalazły powszechne zastosowanie przemysłowe w procesach przygotowania folii polimerowych (zwłaszcza poliolefinowych) do drukowania, klejenia i laminowania. Pod wpływem takich wyładowań zwiększa się swobodna energia powierzchniowa modyfikowanych folii oraz poprawia się ich zwilżalność.

Te korzystne efekty były stymulatorem prób wykorzystania wyładowań koronowych do modyfikowania włókienniczych materiałów polimerowych. Zadanie to początkowo wydawało się stosunkowo proste, jednak przeprowadzane doświadczenia nie przynosiły pozytywnych rezultatów [3]. Niepowodzenia wynikały przede wszystkim z odmiennych właściwości folii polimerowych i WMP nawet wówczas, gdy były wytworzone z polimerów tego samego rodzaju.

Folie polimerowe charakteryzują się powierzchnią gładką, zwartą i jednorodną, WMP natomiast mają powierzchnię rozwiniętą i bardzo niejednorodną oraz złożoną, porowatą strukturę przestrzenną tworzącego je materiału. Dlatego też w przypadku np. tkanin wyładowania koronowe powodują modyfikowanie zwłaszcza odcinków włókien znajdujących się na powierzchni przędzy lub materiału (sploty). Efektem są nierównomierne zmiany poddawanej modyfikacji warstwy wierzchniej WMP [4, 29, 30].

Bardzo duża mikro- i makroporowatość WMP ma istotne znaczenie w oddziaływaniu na nie wyładowań koronowych. Energia wyładowań ulega znacznej dyssypacji w mikro- i makroporach WMP (zjawisko takie nie występuje w foliach polimerowych), zatem występuje konieczność stosowania znacznie większej energii E_j niż podczas modyfikowania folii polimerowych. Wartości te są nawet często zbliżone do poziomu powodującego uszkodzenie lub zniszczenie WMP. Głównie z tego względu modyfikowanie WMP metodą wyładowań koronowych napotkało na tak duże trudności [29, 30].

Wspomniane ograniczenia zainicjowały w wielu ośrodkach podjęcie badań ukierunkowanych na określenie warunków generowania wyładowań koronowych umożliwiających uzyskanie większej równomierności i efektywności zmian warstwy wierzchniej WMP, a jednocześnie nie powodujących uszkodzenia materiału. Wynikiem ich były opracowania technologii różnych odmian wyładowań koronowych, takich jak dielektryczne wyładowania barierowe, dyfuzyjne wyładowania barierowe oraz dielektryczne wyładowania barierowe z nadmuchem plazmy lub reaktywnych gazów w obszar wyładowań koronowych. Wyładowania generowano zarówno w powietrzu, jak i innych gazach, zwłaszcza w helu, azocie lub w mieszaninach powietrza z tymi gazami. Wyładowania te charakteryzowały się większą równomiernością i brakiem strimerów (rozgałęzionych kanałów plazmy) o dużej mocy, powodujących uszkodzenia WMP. W celu uzyskania tego rodzaju wyładowań skonstruowano nowe typy elektrod wyładowczych, np. elektrody pokryte izolacją ceramiczną lub elektrody wielosegmentowe umieszczone w bloku ceramicznym. Opracowano także i zbudowano prototypy nowych generatorów takich wyładowań [31–35].

Jak wynika z przedstawionej wyżej analizy, jest możliwe uzyskiwanie zamierzonych efektów modyfikowania warstwy wierzchniej WMP również metodą wyładowań koronowych. Jednak istotną wspomnianą już wadę tej metody stanowi niebezpieczeństwo uszkodzenia lub nierównomiernego modyfikowania danego materiału, co powoduje brak zainteresowania przedsiębiorstw włókienniczych wdrażaniem jej do produkcji przemysłowej.

Podjęliśmy więc badania obejmujące zaprojektowanie oraz wykonanie nowego zestawu urządzeń przystosowanych do modyfikowania WMP metodą wyładowań koronowych i ograniczających występowanie wymienionych ujemnych cech. Ponadto celem naszym było określenie warunków modyfikowania WMP za pomocą tych urządzeń.

W niniejszym artykule przedstawiamy wyniki prac dotyczących konstrukcji nowego zestawu i oceny jego możliwości technologicznych. W następnej publikacji przedstawimy wyniki szczegółowych badań niektórych WMP modyfikowanych metodą wyładowań koronowych z zastosowaniem skonstruowanych przez nas urządzeń.

CEL I ZAKRES BADAŃ

W ramach zreferowanych poniżej badań opracowano założenia konstrukcyjne, zaprojektowano i wykonano laboratoryjny zestaw urządzeń (LZU) przeznaczony do modyfikowania warstwy wierzchniej WMP metodą wyładowań koronowych. Następnym etapem była doświadczalna weryfikacja przyjętych założeń na drodze oceny poprawności działania LZU, a także wprowadzenie poprawek i udoskonalień oraz wstępne określenie warunków modyfikowania wybranych WMP. Wiedza oraz doświadczenie uzyskane w ten sposób stanowiły podstawę do zaprojektowania i wykonania prototypowego zestawu urządzeń (PZU), służącego do modyfikowania warstwy wierzchniej WMP w warunkach półtechnicznych. Szczegółowa analiza efektów modyfikowania WMP za pomocą PZU (ich wyniki, jak już wspomniano, będą przedstawione w następnym artykule) stanowiła podstawę do zaprojektowania zestawu odpowiednich urządzeń przeznaczonych do wdrożenia przemysłowego.

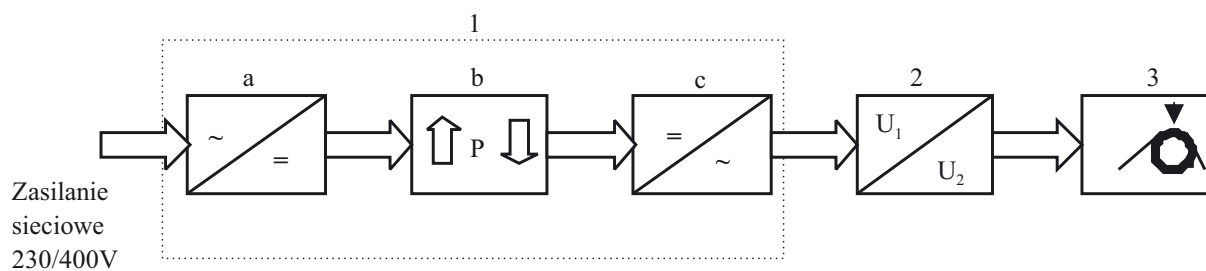
Badania LZU obejmowały przede wszystkim wstępne określenie warunków wyładowań koronowych, tj. wartości E_j , liczby przejść modyfikowanego materiału przez strefę wyładowań oraz prędkości przesuwu tego materiału. Oceniano także skuteczność funkcjonowania poszczególnych urządzeń zestawu. Na tym etapie prac przedmiotem zainteresowania były makroskopowe i mikroskopowe zmiany powierzchni WMP oraz jej zwilżalność służąca do oceny wartości swobodnej energii powierzchniowej.

BUDOWA I EFEKTY DZIAŁANIA LZU

W toku projektowania i wykonywania LZU wykorzystano doświadczenie uzyskane podczas prac nad urządzeniami służącymi do modyfikowania folii polimerowych [23].

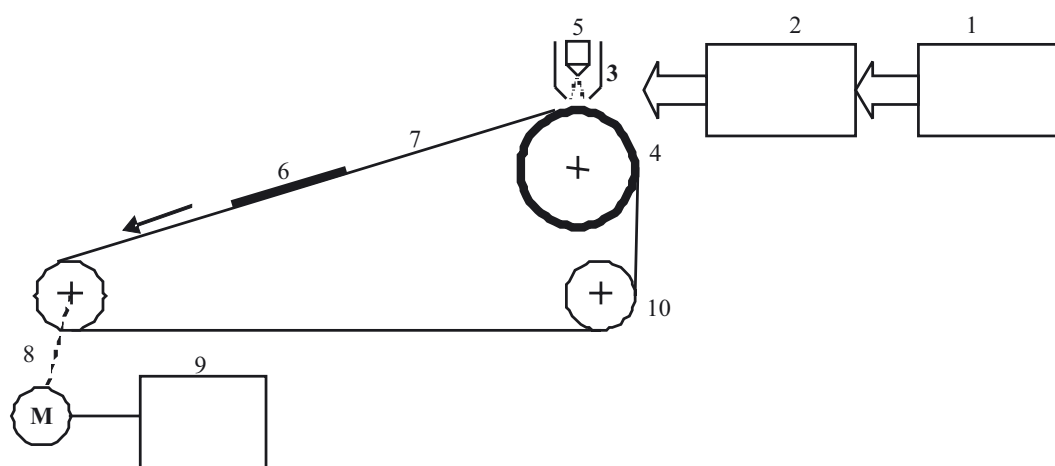
Schemat blokowy urządzenia do generowania wyładowań koronowych będącego podstawowym elementem LZU, przedstawiono na rys. 1. Generator (1) jest zasilany napięciem trójfazowym przetwarzanym na przemiennie napięcie sinusoidalne o częstotliwości z zakresu 25–30 kHz. Wartość tej częstotliwości zależy od wymiarów elektrody wyładowczej, szerokości szczeliny międzyelektrodowej i właściwości dielektrycznych modyfikowanego materiału. Nastawiana moc wyjściowa generatora mieści się w zakresie 20–100 % mocy znamionowej, wynoszącej 2,1 kW. Wysokie napięcie wyjściowe z generatora, podwyższone w transformatorze (2) do ok. 15 kV, jest doprowadzane do elektrod wyładowczych (3).

Schemat blokowy całego zestawu LZU ilustruje rys. 2. W zestawie można modyfikować próbki o maksymalnych wymiarach 210 × 600 mm. Przesuw próbki (6) modyfikowanej w przestrzeni międzyelektrodowej jest realizowany za pomocą wykonanej z materiału dielek-



Rys. 1. Schemat blokowy urządzenia do wyładowań koronowych: 1 — generator (a — prostownik, b — nastawnik mocy wyjściowej, c — falownik), 2 — transformator wysokiego napięcia, 3 — zespół elektrod wyładowczych

Fig. 1. Block diagram for the corona treatment unit: 1 — generator (a — rectifier, b — output power controller, c — inverter), 2 — high voltage transformer, and 3 — set of discharge electrodes



Rys. 2. Schemat blokowy laboratoryjnego zestawu urządzeń (LZU): 1 — generator, 2 — transformator wysokiego napięcia, 3 — dwuostrowa elektroda wyładowcza, 4 — elektroda walcowa, 5 — dysza urządzenia do nanoszenia aerozolu, 6 — próbka badana, 7 — taśma nośna, 8 — silnik napędu taśmy nośnej, 9 — przemiennik częstotliwości do sterowania prędkością obrotową silnika napędu taśmy nośnej, 10 — rolka napinająca taśmę nośną

Fig. 2. Block diagram of laboratory set (LZU): 1 — generator, 2 — high voltage transformer, 3 — two-tip discharge electrode, 4 — roll electrode, 5 — nozzle of the device for aerosol deposition, 6 — sample, 7 — support band, 8 — motor driving the support band, 9 — frequency converter controlling the rotational speed of the motor driving the support band, 10 — tension roll of the support band

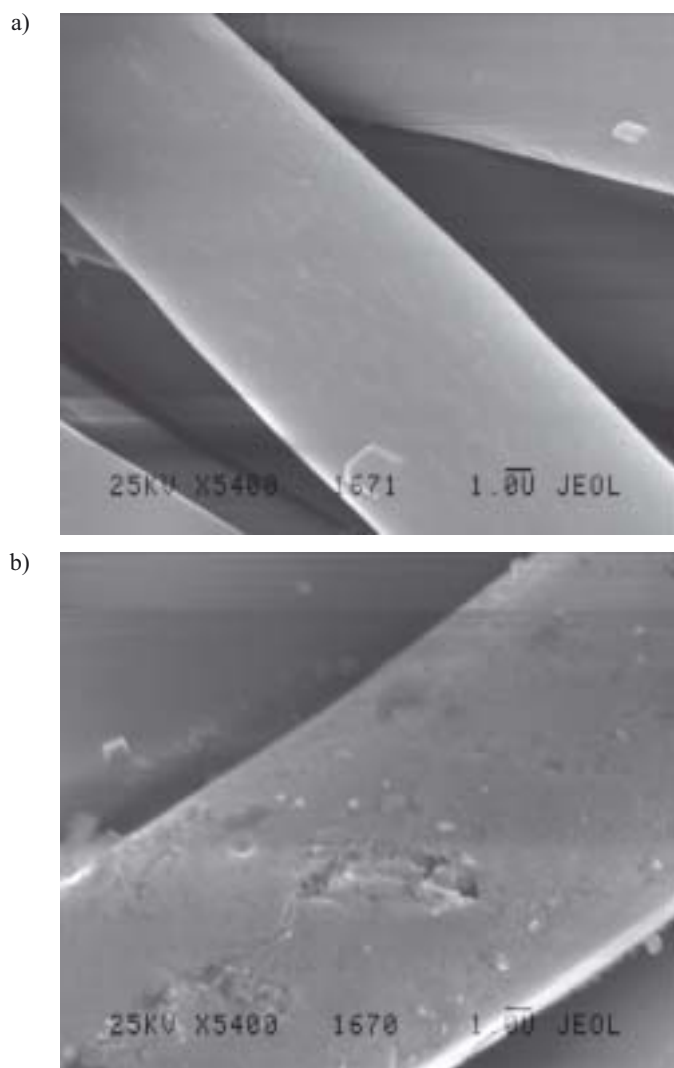
trycznego bezkońcowej taśmy nośnej (7), na której mocuje się próbkę. Taśmę nośną napędza silnik prądu przemiennego (8), a zasilający ten silnik przemiennik częstotliwości (9) umożliwia nastawianie i stabilizację prędkości liniowej taśmy (a tym samym próbki) w zakresie $1\text{--}20\text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. W tak skonstruowanym LZU wartością E_j steruje się w wyniku:

- zmiany mocy wyjściowej generatora;
- zmiany prędkości liniowej taśmy wskutek zmian częstotliwości napięcia z przemiennika zasilającego silnik napędu;
- wielokrotnego przemieszczania próbki między elektrodami wyładowczymi.

Badania materiału modyfikowanego z zastosowaniem LZU wykazały, że zmiany warstwy wierzchniej WMP zachodzące pod wpływem wyładowań koronowych charakteryzujących się wartościami E_j zbliżonymi do wartości występujących podczas modyfikowania folii poliolefinowych ($E_j < 0,5\text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$) są niewielkie i nierównomierne. Wskutek znacznego zwiększenia wartości E_j uzyskano wprawdzie istotne zmiany właściwo-

ci warstwy wierzchniej WMP, ale rozkład tych zmian był również bardzo nierównomierny. Następowo przy tym wyraźne i niedopuszczalne uszkodzenie modyfikowanego materiału (rys. 3). Główną przyczyną uszkodzeń były stimery o dużej mocy powstające w przestrzeni międzyelektrodowej (rys. 4). Jak można zaobserwować, duża część powierzchni modyfikowanego materiału nie jest objęta działaniem strimerów, co powoduje nierównomierność efektów modyfikowania.

Na podstawie wyników tego etapu badań stwierdzono, że warunki modyfikowania folii poliolefinowych, w szczególności zbyt mały zakres wartości E_j , nie mogą być zastosowane podczas modyfikowania WMP. Wzrost E_j spowodował wprawdzie wspomniane zauważalne efekty modyfikowania WMP, ale jednocześnie znacznie zwiększył nierównomierność wyładowań koronowych oraz moc pojedynczych strimerów, co prowadziło do uszkodzenia termicznego WMP. Potwierdzono także opisane w literaturze [30] a dotyczące modyfikowania WMP w postaci tkanin zjawisko polegające na zmianach pod wpływem wyładowań głównie odcinków włókien



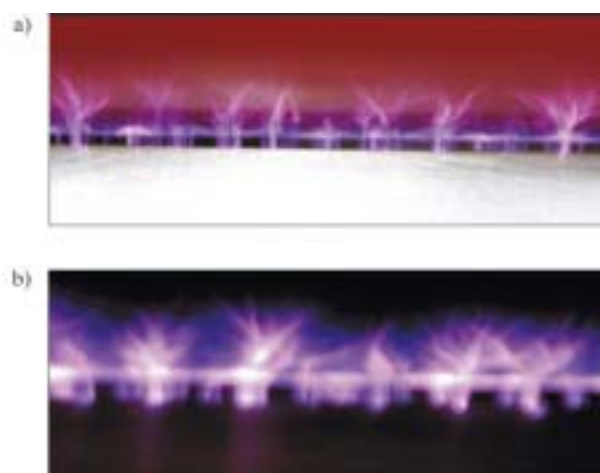
Rys. 3. Obrazy SEM badanych włókien poliestrowych: a) niemodyfikowanych (brak uszkodzeń), b) modyfikowanych za pomocą wyładowań koronowych ($E_j = 10 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, dwuostrzowa elektroda wyładowcza) powodujących wyraźne uszkodzenia
 Fig. 3. SEM images of the studied polyester fibers: a) non-modified (no damages), b) treated with corona discharge that causes clear damages ($E_j = 10 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, two-tip discharge electrode)

znajdujących się na powierzchni tego materiału (spłotów); skutkiem tego była duża niejednorodność właściwości.

Powyższa wadliwość efektów działania testowanego LZU była powodem rezygnacji z klasycznej konstrukcji takich urządzeń i podjęcia prac nad ich nową wersją.

BUDOWA I EFEKTY DZIAŁANIA FUNKCJONALNYCH PZU

Podstawowym założeniem w konstruowaniu specjalnie przystosowanego do modyfikowania warstwy wierzchniej WMP urządzenia było uzyskanie możliwości wielokrotnego stosowania w określonych odstępach czasu doświadczalnie dobranej dawki energii wyładowań koronowych (której skwantyfikowaną miarą jest

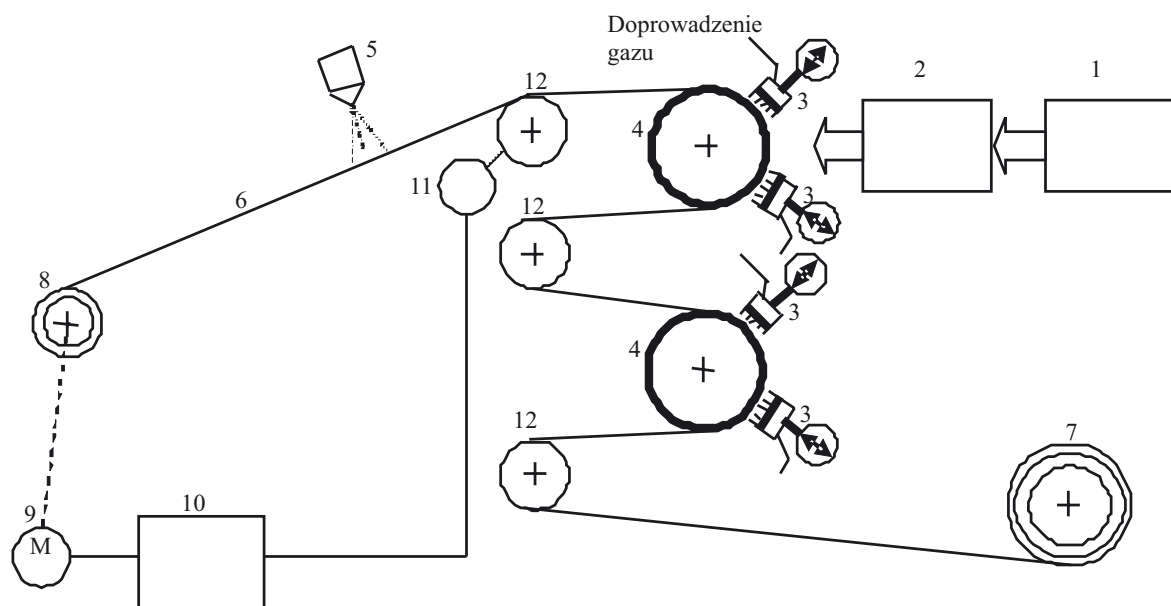


Rys. 4. Obrazy wyładowań koronowych zachodzących w szczelinie wyładowczej LZU z elektrodą dwuostrzową: a) w świetle dziennym (od jaśniejszej strony rysunku widać zarys dwuostrzowej elektrody metalowej, a od ciemniejszej — zarys elektrody walcowej), b) w zaciemnieniu

Fig. 4. Images of corona discharge occurring in the discharge gap of LZU equipped with the two-tip electrode: a) in a day light (light side of the picture shows a contour of the two-tip metal electrode while the dark one shows, a contour of the roll electrode), b) in a dark room

wartość E_{j1}). Takie rozwiązanie pozwala na zastosowanie znacznie większych wartości E_j ($E_j = n \cdot E_{j1}$, gdzie n — liczba kolejnych przejść modyfikowanego materiału przez strefę wyładowań koronowych) koniecznych do wywołania zamierzonych zmian warstwy wierzchniej WMP. Jednocześnie umożliwia zmniejszenie mocy wyładowań koronowych podczas każdego pojedynczego przejścia materiału przez tę strefę. W odstępie czasowym między kolejnymi przejściami WMP przez strefę wyładowań następuje częściowe ochłodzenie próbki, a wskutek zmniejszenia mocy wyładowań koronowych E_{j1} spada wartość natężenia pola elektromagnetycznego w szczelinie międzyelektrodowej. To z kolei zmniejsza moc strimerów, co eliminuje uszkodzenia termiczne WMP. Zgodnie z tą koncepcją, każde przejście WMP przez strefę wyładowań poprawia efekty modyfikowania warstwy wierzchniej tego materiału. Ponadto, rozdzielanie jednej strefy wyładowań koronowych dużej mocy na kilka stref o mocy mniejszej znacznie zwiększa równomierność modyfikowania WMP.

Na rysunku 5 zaprezentowano schemat ogólny PZU przeznaczonego do modyfikowania WMP o szerokości nie większej niż 0,5 m i zbudowanego według przedstawionej wyżej koncepcji. Modyfikowany materiał jest przewijany z nawoju znajdującego się na wałku odwijaka (7) na wałek nawijaka (8) sprzęgnięty z napędem elektrycznym (9). Prędkość liniową przesuwu materiału przez szczelinę międzyelektrodową można regulować w sposób ciągły w zakresie $0,5\text{--}14 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Umożliwia to czujnik prędkości liniowej (11) znajdujący się w pętli prędkościowego sprzężenia zwrotnego. W PZU



Rys. 5. Schemat blokowy prototypowego zestawu urządzeń (PZU): 1 — generator, 2 — transformator wysokiego napięcia, 3 — pięcioostrzowa elektroda wyładowcza, 4 — elektroda walcowa, 5 — dysza urządzenia do nanoszenia aerozolu, 6 — badany materiał, 7 — odwijak, 8 — nawijak, 9 — silnik napędu nawijaka, 10 — przemiennik częstotliwości do sterowania prędkością obrotową silnika napędu nawijaka, 11 — czujnik prędkości liniowej badanego materiału, 12 — rolki pomocnicze

Fig. 5. Block diagram of prototypical set (PZU): 1 — generator, 2 — high voltage transformer, 3 — five-tip discharge electrode, 4 — roll electrode, 5 — nozzle of the device for aerosol deposition, 6 — sample, 7 — rewinder, 8 — winder, 9 — motor driving the winder, 10 — frequency converter controlling the rotational speed of the motor driving the winder, 11 — sensor for controlling the linear speed of the sample, 12 — auxiliary rolls

zastosowano układ czterech szeregowo umieszczonych elektrod wyładowczych (3), z których każda jest wyposażona w indywidualne urządzenie do precyzyjnego ustawiania szczeliny międzyelektrodowej. Wartość E_j można tu regulować zmieniając moc wyjściową generatora (1), prędkość liniową modyfikowanego materiału lub/i wykorzystując możliwość załączania albo odłączania dowolnej elektrody wyładowczej (3), co pozwala na jedno-, dwu-, trzy- lub czterokrotne modyfikowanie materiału.

W procesie modyfikowania WMP bardzo ważną rolę odgrywa konstrukcja układu elektrod wyładowczych. Musi ona zapewniać:

- uzyskanie możliwie dużej skuteczności modyfikowania ocenianej na podstawie m.in. wartości swobodnej energii powierzchniowej;

- równomierność wyładowań koronowych na całej długości elektrody;

- nieobecność strimerów o dużej mocy w plazmie generowanej w szczelinie międzyelektrodowej i wyeliminowanie dzięki temu możliwości uszkodzeń modyfikowanego materiału;

- brak zakłóceń procesu modyfikacji podczas nanoszenia aerozolu na powierzchnię modyfikowanego materiału;

- możliwość generowania wyładowań koronowych w środowisku gazów innych niż powietrze.

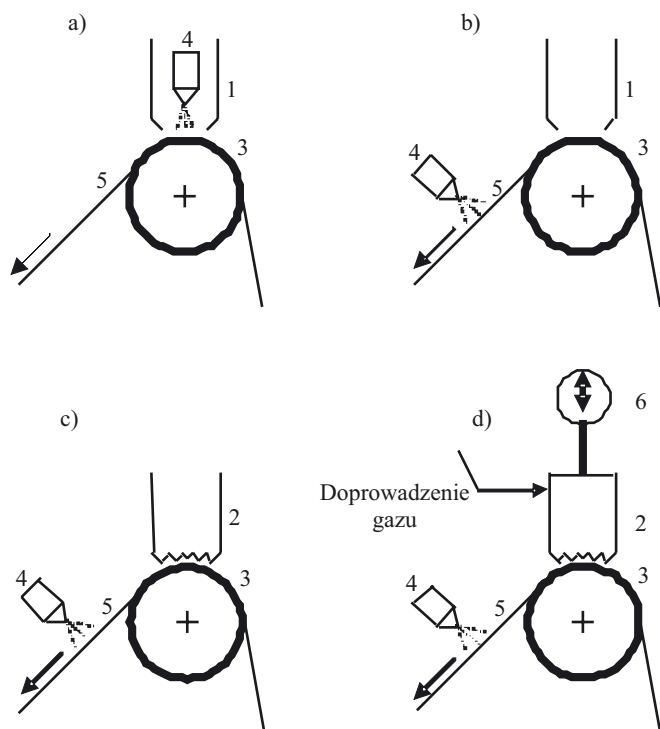
Spełnienie tych warunków wymagało zbadania różnych rodzajów elektrod, z których najważniejsze przed-

stawiono na rys. 6. Wybór układu elektrod PZU (rys. 6d) wynikał z następujących powodów:

- Aerosol doprowadzany za pomocą dyszy umieszczonej wewnątrz elektrody dwuostrzowej (rys. 6a) destabilizował wyładowania koronowe, gdyż osadzał się na jej powierzchniach wewnętrznych i następnie spływał w postaci kropeł w przestrzeń tych wyładowań, co zakłócało ich przebieg. Z tego powodu dysze doprowadzające aerosol umieszczono za elektrodami wyładowczymi (rys. 6b).

- Przy użyciu elektrody dwuostrzowej (rys. 6b) nie można było osiągnąć właściwej równomierności wyładowań a także odpowiednio dużych wartości E_j . Z tego względu znacznie lepsza okazała się elektroda pięcioostrzowa (rys. 6c i 6d). Umożliwia ona rozłożenie oddziaływania energii wyładowań koronowych na większej powierzchni, co zmniejsza uszkodzenia modyfikowanego materiału.

- Stosowanie dużych wartości E_j , zbliżonych do wartości powodujących destrukcyjne oddziaływanie na modyfikowany materiał, implikuje konieczność utrzymania bardzo równomiernych wyładowań także wzdłuż długości elektrody wyładowczej. Wymaga to jak najwęższej i jednakowej na całej swej długości szczeliny międzyelektrodowej. Z tego względu posłużono się precyzyjnymi nastawnikami szerokości tej szczeliny [(6) na rys. 6d] pozwalającymi na dokładność do 0,1 mm. Bardzo ważna jest przy tym także duża gładkość ostrzy wyładowczych, gdyż jakkolwiek ich chropowatość powo-



Rys. 6. Schematy różnych układów elektrod wyładowczych: a, b, c — stosowane w LZU; d — stosowany w PZU (1 — elektroda dwuostrzowa, 2 — elektroda pięcioostrzowa, 3 — elektroda walcowa, 4 — dysza urządzenia do nanoszenia aerozolu, 5 — badany materiał, 6 — urządzenie do precyzyjnego ustawiania szczeliny wyładowczej)

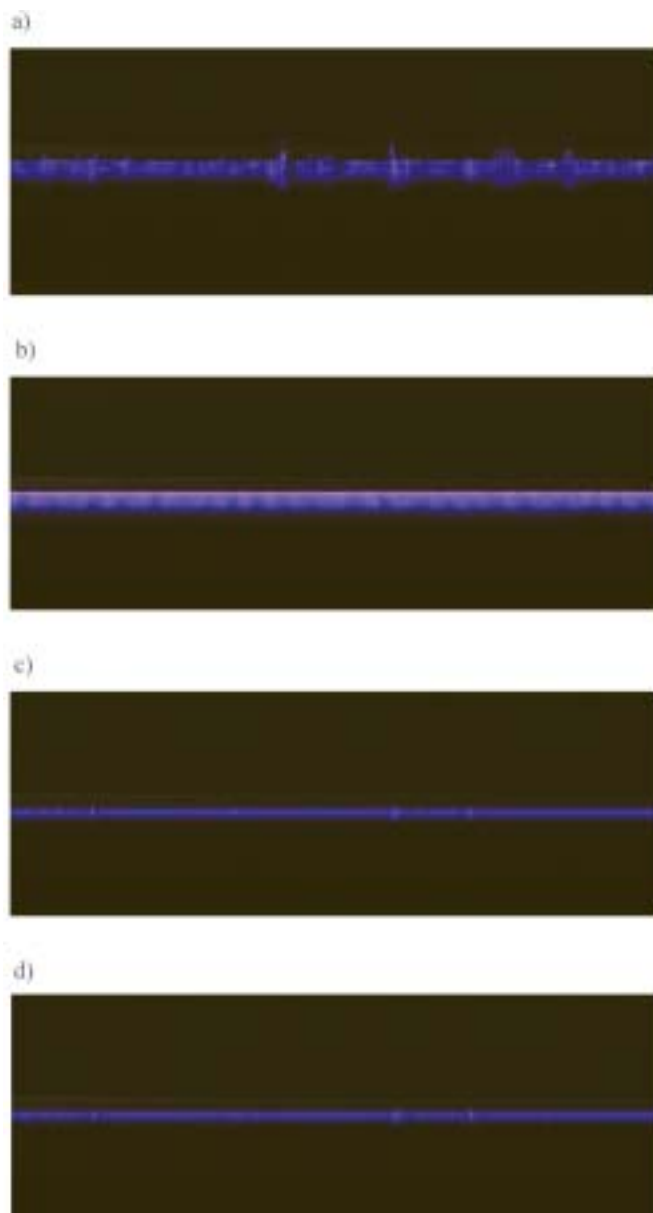
Fig. 6. Schemes of various systems of discharge electrodes: a, b and c — used in LZU, d — used in PZU (1 — two-tip electrode, 2 — five-tip electrode, 3 — roll electrode, 4 — nozzle of the device for aerosol deposition, 5 — sample, 6 — device for a precise discharge gap setting)

duże deformację pola elektrycznego w przestrzeni międzyelektrodowej i tym samym inicjuje powstawanie strimerów o dużej mocy.

Równomierność wyładowań koronowych i wyeliminowanie szkodliwych strimerów można uzyskać nie tylko zmniejszając wartość E_j lub/i szerokość szczeliny międzyelektrodowej, ale także generując te wyładowania w gazie obojętnym, np. w helu (rys. 7). Jest to bardzo skuteczny sposób poprawy równomierności wyładowań generowanych w szczelinach o szerokości przekraczającej 0,5 mm (rys. 7a i 7b).

PODSUMOWANIE

Opracowany prototypowy zestaw urządzeń do modyfikowania w sposób ciągły warstwy wierzchniej włókienniczych materiałów polimerowych stanowi właściwy wzorzec do skonstruowania odpowiedniego układu przeznaczonego do wykorzystania w skali przemysłowej. Badania zestawu prototypowego znacznie rozszerzyły wiedzę o możliwościach i warunkach zastosowania metody wyładowań koronowych do modyfikowa-



Rys. 7. Wpływ rodzaju gazu oraz szerokości wyładowczej szczeliny międzyelektrodowej (h) na przebieg wyładowań koronowych: a) w powietrzu, $h = 1$ mm; b) w helu, $h = 1$ mm; c) w powietrzu, $h = 0,3$ mm; d) w helu, $h = 0,3$ mm

Fig. 7. Effects of the kind of gas and the width of discharge gap (h) on the process of the corona discharge: a) in an air, $h = 1$ mm, b) in helium, $h = 1$ mm, c) in an air, $h = 0.3$ mm, d) in helium, $h = 0.3$ mm

nia WMP. Stwierdzono mianowicie, że zmiany warstwy wierzchniej modyfikowanego materiału, zachodzące pod wpływem wyładowań koronowych o wartości jednostkowej energii modyfikowania takiej jak w procesach modyfikowania folii polimerowych okazały się niewystarczające i nierównomierne. Zwiększanie jednostkowej energii modyfikowania w zestawie urządzeń klasycznych LZU poprawiło wprawdzie efekty modyfikowania, ale były one nadal nierównomiernie rozłożone na powierzchni modyfikowanego materiału. Ponadto

występowały niedopuszczalne uszkodzenia WMP spowodowane oddziaływaniem strimerów o dużej mocy występujących w przestrzeni międzyelektrodowej.

Wszystkie te wady zostały wyeliminowane dzięki rozwiązaniom konstrukcyjnym zastosowanym w prototypowym zestawie urządzeń PZU. Są one oryginalne i mają charakter innowacyjny. Poszczególne urządzenia wchodzące w skład tego zestawu — o stosunkowo prostej budowie i łatwej obsłudze — funkcjonują prawidłowo. Istotnymi jego walorami są również możliwości nanoszenia aerozolu na modyfikowany materiał bez zakłócania generowanych wyładowań koronowych oraz ich generowanie w różnych gazach. Zwiększa to znacznie obszar zastosowania omawianej metody i stwarza nowe możliwości rozwoju technologii modyfikowania warstwy wierzchniej różnych rodzajów włókienniczych materiałów polimerowych.

Badania sfinansowane z funduszu MNiSW w latach 2006—2009 jako projekt rozwojowy nr 3 R08 035 01.

LITERATURA

- Brzeziński S.: „Wybrane zagadnienia z chemicznej technologii obróbki włókna”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 1999, t. II, str. 126—167.
- Zdebiak P., El Fray M.: *Polimery* 2008, **53**, 581.
- Brzeziński S.: „Perspektywy zastosowań nanotechnologii we włókiennictwie w Polsce”, Rozdział w Ekspertyzie PAN „Analiza warunków i możliwości uruchomienia w Polsce produkcji nanomateriałów polimerowych”, Wydawnictwo IV Wydziału Nauk Technicznych PAN, Warszawa 2006, str. 10—34.
- Shishoo R.: „Plasma Technologies for Textiles”, Woodhead Publ. Ltd., Cambridge 2007, str. 97—122.
- Souto A. P., Carneiro N., Knott J., Rogister Y., Kaufmann R., Severich B., Höcker H.: „L’application des Traitements Corona dans l’Impression Textile”, Proceedings of 17 IFATCC Congress, Wydawnictwo IFATCC, Vienna, czerwiec 1996, str. 155.
- Vohrer U.: „Plasmabehandlung zur Veredlung technischer Textilien — eine innovative Technologie mit steigendem Marktpotential”, Proceedings of Techtexil Symposium, Frankfurt/M, maj 1997, nr 511.
- Kolbusch T., Glawe A.: „Nano-Coating — Application of Thin Coating Layers for Technical Textiles with High Functional Properties”, 3th AVANTEX-Symposium, Frankfurt/M, czerwiec 2005, materiały, nr 09.
- Boening H. V.: „Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology”, Technomic, Lancaster 1988.
- Inagaki N.: „Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization”, Technomic, Lancaster 1996.
- Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
- Zimehl R.: „With Interface Science towards Nanotechnology”, Proceedings of First International Conference „EuroNanoTex 2004”, Barcelona, czerwiec 2004, nr 5.
- Schift H.: „Nanostructuring of Textile Fibres. Nanofabrication Technologies and its Limitation”, materiały wg [11], nr 7.
- Hagemann D.: „Finishing Techniques: Nanoscaled Treatment of Textiles using Plasma Technology”, materiały wg [11], nr 13.
- Seeböck R., Esrom H., Charbonnier M., Romand M.: *Plasma Polym.* 2000, **5**, 103.
- Brzeziński S.: «Perspektywy zastosowania nanotechnologii do wytwarzania wyrobów „high-tech” oraz „inteligentnych”», Materiały XXI Seminarium Polskich Chemików Kolorystów, Olsztyn, wrzesień 2005, str. 31.
- Pat. USA* 3 018 189 (1962).
- Pat. USA* 3 113 208 (1963).
- Coffman J. A., Browne W. R.: *Scientific Amer.* 1965, **212**, 90.
- Kim C. Y., Goring D. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1971, **15**, 1365.
- Carley J. F., Kitze P. T.: *Polym. Eng. Sci.* 1978, **18**, 326.
- Żenkiewicz M.: *Polimery* 2008, **53**, 3.
- Żenkiewicz M.: *Polimery* 2007, **52**, 760.
- Żenkiewicz M., Lutomirski S.: *Polimery* 2001, **46**, 244.
- Moravej M., Hicks R. F.: „Atmospheric Pressure Plasmas Principles and Operation”, www.surfxtchnologies.com (20.08.2008).
- Šimor M., Ráhel J., Vojtek P., Černák M., Brablec A.: *Appl. Phys. Lett.* 2002, **81**, 2716.
- Parisi F., Pavan C., Dapra D.: „Industrial Atmospheric Pressure Plasma (APP) Treatments”, Proceedings of 21 Congress IFATCC, Barcelona, maj 2008, nr F-36.
- Rabe M.: *Textil Veredlung* 2006, **41**, nr 9/10, 10.
- Rabe M., Janssen E.: „Plasma Technology — Limits and Opportunities in the Textile Finishing Industry”, materiały wg [26], nr B-11.
- von Arnim V., Dinkelman A., Stegmaier T., Planck H., Rau A.: *Textil Veredlung* 2008, **43**, nr 1/2, 7.
- Gassan J., Gutowski V. S.: *Compos. Sci. Technol.* 2000, **60**, 2857.
- Schollmeyer E., Zorjanovic J., Textor T., Zomehl R., Bahners T.: „Nanotechnology for the Functionalisation of Textile Materials”, materiały wg [7], nr V2.
- Černáková E., Kovačik D., Zahoranova A., Černák M., Mazur M.: *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2005, **25**, 427.
- Zaharanová A., Kováčik D., Buček A., Ráhel’ J., Černák M.: „Continuous Surface Modification of Nonwoven Fabrics by ZUP 200 Atmospheric-Pressure Plasma Device”, Proceedings of VUTCH-CHEMITEX Conference, Žilina, czerwiec 2007, nr 4.
- Fort S., Massafra M. R., Riccardi C.: „Surface modifications with plasma treatment prototype at atmospheric pressure”, materiały wg [26], nr B-29.
- Carneiro N., Souto A., Foster F., Fernandes F., Dias P., Oliveira F.: „A DBD Plasma Machine in Textile Wet Processing”, materiały wg [26], nr F-30.

Otrzymano 22 VIII 2008 r.