



**ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – СОФИЯ**

**Факултет Електротехнически факултет**

**Катедра “Електрически апарати”**

**Маг.-инж. Ивайло Георгиев Иванов**

**ПЛАЗМЕНО-ПОДПОМОГНАТА КАПИЛЯРНА  
ИМПРЕГНАЦИЯ**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

на дисертация за придобиване на образователна и научна степен  
**"ДОКТОР"**

Област: 5. Технически науки

Професионално направление: 5.2 „Електротехника, електроника и автоматика“

Научна специалност: „Електротехнологии“

**Научен ръководител: Доц. д-р Диляна Господинова**

СОФИЯ, 2017 год.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Катедрения съвет на катедра „Електрически апарати“ към Електротехническия факултет на ТУ – София, на редовно заседание, проведено на 05.06.2017 год.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на 03.10.2017 г. от 15,00 часа, в Конферентната зала на БИЦ на ТУ – София, на открито заседание на научното жури, определено със заповед № ОЖ-241/ 20.06.2017 на Ректора на ТУ-София в състав:

1. Проф. д.т.н. инж. Илиана Маринова – председател
2. Доц. д-р инж. Диляна Господинова – научен секретар
3. Проф. д.т.н. инж. Тодорка Владкова
4. Доц. д-р инж. Антон Андонов
5. Доц. д-р инж. Петко Машков

Рецензенти:

1. Проф. д.т.н. инж. Тодорка Владкова
2. Доц. д-р инж. Антон Андонов

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Електротехническия факултет на Техническия университет - София, блок №12, кабинет № 12222.

Дисертантът е редовен докторант към катедра „Електрически апарати“ на Електротехническия факултет. Изследванията по дисертационната разработка са направени от автора, като някои от тях са подкрепени от осъществени научноизследователски проекти.

Автор: маг.-инж. Ивайло Иванов

Заглавие: Плазмено-подпомогната капилярна импрегнация

Тираж: 30 броя

Отпечатано в ИПК на Технически университет – София

# **I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД**

---

## **Актуалност на проблема**

Областта на приложение на плазмените технологии е много актуална, но същевременно и твърде специфична. Плазмените технологии нямат дефинирана собствена индустриална област на дейности, както нямат и обособена собствена научна област на изследване, отделена от тяхното приложение. Най-често, плазмените технологии подпомагат, поддържат и подобряват други технологични процеси, което определя тяхната специфика на приложение и изследване. Резултатът произтича не пряко от плазмената технология, а от подпомогнатата технология – на лепене, ламиниране, каширане, боядисване, лакиране, печатане, надписване, импрегниране. Това е основната причина, изследванията в областта на плазмените технологии да се отнасят към различни интердисциплинарни области – *i) плазмохимията*, имаща отношение към синтеза и деструкцията на неорганични и органични вещества; *ii) плазмените технологии в инженерството на повърхността* – плазменото нанасяне на покрития, почистването, активирането, модифицирането или функционализирането, боядисването, печатането, лепенето, ламинирането, каширането; *iii) плазмените технологии в опазването на околната среда* – почистването и кондиционирането на въздуха и водите.

Настоящото изследване има за обект плазмено-подпомогнато повърхностно (капилярно) импрегниране за огнезащита на дърво с водни разтвори на фосфор- и азотсъдържащи забавители на горенето. Оценяването и управлението на процеса се осъществяват чрез въведеното и обосновано по експериментален път правило за съответствие между увеличената свободна повърхностна енергия, след предварително плазмено-химично повърхностно активиране, и намаленото повърхностно напрежение на импрегниращия разтвор чрез повърхностно активни вещества (ПАВ), за да се получи качествено огнезащитно покритие и осигури необходимото отворено време за разширяване на приложението на технологията във от технологичната поточна линия, съобразно правилото за простота на технологичния избор.

## **Цел на дисертационния труд, основни задачи и методи за изследване**

**Целта на дисертационното изследване** е изучаването на технологията на плазмено-подпомогнато повърхностно импрегниране, за огнезащита на дървесина с водни разтвори на фосфорни забавители на горенето, от гледна точка на формулираното правило за съответствие на свободната повърхностна енергия, след плазмено-химично повърхностно активиране, и повърхностното напрежение на импрегниращия разтвор, за да се получи качествено огнезащитно покритие и осигури необходимото отворено технологично време за приложение във от технологичната поточна линия.

Формулирани са следните *основни задачи*:

1) *Да се изучи технологията* на плазмено-подпомогнато повърхностно импрегниране с водни разтвори на фосфорни забавители на горенето, за огнезащита на дървесина, чрез произвеждането на защитно покритие, съдържащо забавителя на горене. *Да се разкрие същността* на технологията, като се създаде *структурно-функционален модел*, който да отразява управлението на сложния технологичен процес. *Да се разкрият факторите*, които позволяват да се управлява качеството на полученото защитно въглено покритие. *Да се обосноват и формулират условията* за реализиране на достатъчно голямо отворено време, от 2 до 24 часа, за приложение на процеса извън технологичната поточна линия.

2) *Да се разработи методика* за експериментално аналитично изследване на технологията на плазмено-подпомогнато повърхностно импрегниране с водни разтвори на фосфорни забавители на горенето за огнезащита на дървесина. *Да се обосноват и формулират* подходи на изследване в три точки „изход-вход“ от технологичната верига: *i)* непосредствено след плазмено-химичното активиране на повърхността; *ii)* след химичната реорганизация (старееене) на плазмено активираната повърхност и *iii)* след повърхностното импрегниране с разтворите.

3) *Да се потвърди мястото* на термичния анализ за разкриване на механизма на огнезащита на фосфор- и азотсъдържащите забавители на горене. *Да се разработят* показатели, които разкриват потискането на пламъчното горене и действието на използваните забавители на горенето. *Да се разкрие* чувствителността на този метод за оценяване на приложимостта на формулираното правило за съответствие, при избраните експериментални подходи за осъществяване на изследването.

4) *Да се разкрие същността* на плазмено-химичното предварително повърхностно активиране и на последващото старееене и реорганизация чрез *рентгенов фотоелектронен (XPS-) анализ* на повърхността. *Да се определи ефектът* на плазмено-химично активиране, при избраните ограничения на бариерния електрически разряд, във въздух, при атмосферно налягане.

5) *Да се определи мястото* на метода на неподвижната капка за определяне на основните термодинамични показатели - контактен ъгъл, повърхностна свободна енергия и нейните компоненти, и полярността, за разкриване на резултата от плазмено-химично активиране и последващото старееене. *Да се разкрие* чувствителността на този метод на изследване относно приложимостта на правилото за съответствие при избраните експериментални подходи за реализиране на изследването.

6) *Да се разработи подход* за определяне на качеството на защитното покритие, съдържащо фосфорен забавител на горенето. *Да се осъществи възможна термохимична трансформация* на покритието за формулиране на нови показатели на качеството – нецялостност и дефектност. *Да се разкрие същността* на получените дефекти и тяхната чувствителност към условията на плазмено-подпомогната повърхностна импрегнация.

7) *Да се разкрият възможностите* за повишаване на качеството на полученото функционално покритие и увеличаване на отвореното време, чрез намаляването на повърхностното напрежение на импергниращия разтвор с помощта на ПАВ. *Да се потвърди възможността* да се произведе достатъчно опростен процес на плазмено-химично активиране с помощта на нискочестотен (при промишлена честота, 50 Hz) бариерен електрически разряд, във въздух, при атмосферно налягане, който осигурява ефективна повърхностна импрегнация.

### **Научна новост**

Доказана е възможността за ефективно оценяване, прогнозиране, прилагане и управление на плазмено-подпомогнатия процес на импрегнация, чрез водни разтвори на фосфорни забавители на горенето, при атмосферно налягане, във въздух, стайна температура и промишлена честота (50 Hz). Методът на експериментално лабораторно изследване позволява да се формулира нов подход за оценяване и управление на плазмено-подпомогнатия процес, изграден върху използването на формулирания нов показател на ефективност и съществуващи методи на изпитване и оценяване на свободната повърхностна енергия и повърхностното напрежение на разтвора. На тази основа се създава структурен модел на плазмено-подпомогнатия процес, който включва стареенето на плазмено-активираната повърхност, и позволява приложението му във технологичната поточна линия – при клиента.

### **Практическа приложимост**

⊕ развитие на технологиите на повърхностната импрегнация, при нормални условия - атмосферно налягане, влажност и температура: плазмено-подпомогнатата импрегнация подобрява значимо качеството на покритието и позволява да се реализират предимствата ѝ – обработването на пространствени дървени конструкции и изделия със сложна форма, при което отпада сложното и скъпо технологично оборудване за импрегниране под налягане или вакуум;

⊕ предлага се технологично и техническо решение с максимална простота на осъществяване и ефективност за реализирането на различни плазмено-подпомогнати технологии на повърхностно импрегниране с четка, валик, разливане или потапяне, и чрез напръскване;

⊕ предлагат се обосновано технологични и технически решения за развитието на плазмено-подпомогнатия процес на импрегниране на порести среди с водни разтвори на фосфор- и азотсъдържащи забавители на горенето;

⊕ прилагане на процеса на плазмено-подпомогнато импрегниране във технологичната поточна линия, като се осигурява необходимото отворено технологично време, от 2 до 24 часа.

## Апробация

Основните резултати от дисертационния труд са докладвани на известни научни форуми у нас и в чужбина, като по този начин са станали достояние на научната общност. Докторантът е докладвал основната част от постигнатите нови резултати на Международния семинар „*Young Professionals in Microplasma Research*“, 24÷26 ноември, 2014, Бохум, Германия, където оригиналната технология на плазмено-химично активиране е приобщена към областта на микроплазмените технологии.

## Публикации

Основни постижения и резултати от дисертационния труд са публикувани в научните трудове на следните осем международни научни форуми: XIX-th International Symposium on Electrical Apparatus and Technologies „*SIELA 2016*“, May 29 - June 01, **2016**, Bourgas, Bulgaria; X-th International Conference on Advanced Manufacturing Technologies “*AMT&AMO*”, June 26÷29, **2016**, Sozopol, Bulgaria; XIV International Conference on Electrical Machines, Drives and Power Systems – *ELMA 2015*, Varna, October 01÷03, **2015**; XII. International Congress “*Machines, Technologies, Materials’15*”, Varna, September 16÷19, **2015**; VII-th Scientific Conference “*EF 2013*”, Sosopol, Bulgaria, 17÷20 September, **2013**; XI. International Congress “*Machines, Technologies, Materials’14*”, Varna, 17÷20 September, **2014**; International Congress “*Machines, Technologies, Materials’13*”, Varna, 18÷20 September, **2013**; IV-th Scientific Conference “*EF 2012*”, September 28÷October 01, Sosopol, Bulgaria, **2012**.

По проблемите на дисертационния труд има общо 15 научни публикации, списъкът на които, е приложен в края на автореферата.

## Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд е в обем на **182** страници, като включва увод, **6** глави за решаване на формулираните основни задачи, списък на основните приноси, списък на публикациите по дисертацията и използвана литература. Цитирани са общо **219** литературни източници, като **196** от тях са на латиница и **8** - на кирилица, а останалите са интернет-адреси на водещи световни фирми в областта на плазменото активиране на повърхности. Работата включва общо **105** фигури и **35** таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

## II. СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

---

### ГЛАВА 1. Плазмено-подпомогната повърхностна импрегнация – съвременен научно, технологичен и технически равнище

Разгледани са основните технологични процеси и апарати за плазмено-химично повърхностно активиране, във въздух, с бариерен електрически разряд при нормални условия - атмосферно налягане, температура и влажност. *Бариерният електрически разряд* гори при постоянен пад на напрежение  $U_b$ , независимо от стойността на разрядния електрически ток. Използваният **технологичен подход** към изучаването на бариерния електрически разряд се основава върху теоретични и експериментални изследвания, проведени от *П. Динев* и *Д. Господинова* (2001), които доказват, че статичната волтамперна (външна) характеристика на бариерния електрически разряд, който гори във въздух при атмосферно налягане, има два характерни работни участъка – „кислороден“ и „азотен“, които отразяват различни елементарни процеси и продукти от горенето на разряда – химически активни частици (ХАЧ).

Самата **плазмено-подпомогната технология** на повърхностно импрегниране, с водни разтвори на забавители на горенето, представлява сложен технологичен процес с ясно изразени три етапа на последователно осъществяване по време:

*Етап А*, етап на плазмено-химично повърхностно активиране на порестата среда (дървесина) в нискочестотната неравновесна студена плазма на диелектричния бариерен разряд във въздух при атмосферно налягане;

*Етап В*, етап на стареене или химична реорганизация на плазмено активираната повърхност във въздушна среда при нормални условия;

*Етап С*, етап на повърхностна (капилярна) импрегнация при нормални условия чрез нанасяне с помощта на четка, валик или напръскване.

Разгледани са подходящи **технологични процеси на плазмена повърхностна модификация**, тъй като комбинацията на различни източници на студена плазма с различни технологични среди води до твърде голямо разнообразие от *плазмени технологични процеси (ПТП)*.

Огнезащита чрез импрегнация със забавители на горенето може да се извърши „на място“ или „*in situ*“ (лат.), при клиента, чрез нанасяне с четка, валик, разливане или напръскване. Използва се т.нар. „капилярна“ импрегнация на порестите материали след изграждане на цялостната конструкция. Капилярната импрегнация, обаче, не може да осигури необходимата дебелина и цялостност на защитното покритие, което ограничава приложението на тази технология.

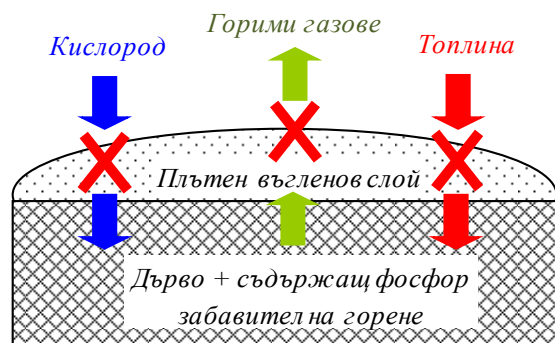
**Технологични плазмени системи. Технологични и конструктивни решения.** Съвременните плазмени индустриални повърхностни процеси при атмосферно налягане могат да бъдат отнесени към четири основни групи на приложение: *i)* почистване; *ii)* химично активиране или просто активиране; *iii)* разяждане (ецване); *iv)* – нанасяне или отлагане на покрития, а самите индустриални технологични системи са от отворен, затворен или полуотворен тип.

**Плазмените технологии в инженерството на повърхността.** Плазмено-химичните технологии на активиране използват произведените от разряда ХАЧ за насочено изменение на структурата, състоянието и свойствата на повърхността на различни твърди материали. *Плазменото повърхностно активиране* се използва

като *завършващ технологичен процес* при: *i)* нанасянето на функционални покрития; *ii)* разяждането на повърхностни структури; *iii)* поляризацията на повърхността; *iv)* неутрализирането на статично електричество; *v)* завършващото почистване и/или обезмасляване на повърхността; *vi)* стерилизирането на повърхността.

Разгледани са основните проблеми, които възникват при прилагане на **плазмено-подпомогнатата импрегнация за огнезащита на дъресина със забавители на горенето**. Проучени са достъпните технологии за огнезащита на дърво. Представени са основни характеристики и особености при **горене, пламъчно горене и горене с образуване на въглен**. Дървесината на различните видове дърво се състои основно от *целулоза* ( $40 \div 50 \%$ ), *хемичеселулоза* ( $15 \div 30 \%$ ), *лигнин* ( $16 \div 33 \%$ ), *екстрахируеми вещества* (смоли) и *неорганични примеси*. Обикновено, първо започва т.нар. термична деструкция на хемичеселулозата при  $170 \div 260^\circ\text{C}$ , следва термичното разлагане на целулозата при  $240 \div 350^\circ\text{C}$  и на лигнина при  $280 \div 500^\circ\text{C}$ . *Запалването и горенето* на дървесината се основава върху нейната термичната деструкция (пиролизата) и на взаимодействието на продуктите от разлагане помежду им и с газовете от въздуха, основно с кислорода, като окислител.

Изграденият *въгленов слой* играе ролята на защитна бариера, която не позволява на топлината и кислорода да проникнат отвън в зоната на термична деструкция, а на отделените, в резултат на термичното разлагане, горими газове да достигнат зоната на пламъчно горене и да го подхранват, **Фиг. 1.18**.



**Фиг. 1.18.** Защитно действие на защитната въгленова бариера (покритие), която се формира интензивно под действието на фосфорния забавител на горенето над определена характерна температура.

**Плазмено-подпомогнатата повърхностна импрегнация** на дърво успешно се съчетава с използването на т.нар. *повърхностно активни вещества*. Мицелобразуващите или водните *ПАВ* са химични съединения, след като се концентрират върху повърхността, на границата между термодинамичните фази, предизвикват съществено намаляване на повърхностното напрежение на разтвора – обикновено до  $28 \div 30 \text{ mN/m}$ . Силоксановите *ПАВ* са известни с явлението *спонтанно разливане*, което се наблюдава при използването им върху хидрофобни повърхности. Те се наричат още *суперспредери*, тъй като обуславят наблюдаваното обширно разливане на течността и намаляват съществено повърхностното напрежение до  $21 \div 22 \text{ mN/m}$ . Те са неприложими за силно полярните хидрофилизирани повърхности след плазмено активиране, но предварителни наши изследвания показват възможността да проявят синергизъм при съвместното им използване им с мицелобразуващи *ПАВ*.

**Основни подходи за изучаване на плазмено-подпомогнатата повърхностна импрегнация:**

✧ *Изследване на изменението на ъгъла на умокряне и свободната повърхностна енергия на активираните повърхности*. Свободната повърхностна енергия на една повърхност се измерва в  $\text{mJ/m}^2$  (или  $\text{mN/m}$ ) в системата SI и се изразява чрез из-



вършената работа срещу силите на повърхностно напрежение при създаването на единица площ от повърхността при постоянна температура. Тя се свързва със способността на течностите да умократ повърхността или да проникват в капиляри;

✧ *Изследване на повърхностното напрежение на импрегниращи разтвори.* Повърхностното напрежение е термодинамична характеристика, която се проявява в граничния слой на две контактуващи среди. То е частен случай на междупазовото напрежение на границата “течност-газ”. Дължи се на по-високата и некомпенсирана енергия на взаимодействие на молекулите на повърхността на всяка течност с тяхното обкръжение;

✧ *Изследване на химичния състав на плазмено-химично активираните повърхности.* Инженерството на повърхностите изучава физичните и химичните явления, които възникват на граничната повърхност между две фази, включително взаимодействията между течност и твърда повърхност, твърда повърхност и газ, твърда повърхност и вакуум, течност и газ. *Химията на повърхностите* може да се определи като средство за изучаване на химичните реакции, протичащи върху граничната повърхност между две фази;

✧ *Термичен анализ за изследване на ефекта на потискане на пламъчното горене на дървесина.* Термичните методи на анализ се използват основно за разкриване на влиянието на различни подходи за огнезащита на дървото чрез загубата на маса, съчетана с поглъщане или отделяне на топлина при пиролиза и горене. Въпреки, че получените резултати не могат пряко да се свържат с горимостта и запалимостта на дървесината, то използваният термичен анализ носи информация за термохимичното деструктиране на дървото, която може да се използва за адекватно оценяване на технологично възприетата схема на огнезащита.

## **ГЛАВА 2. Плазмено-подпомогната повърхностна импрегнация. Цел и задачи на дисертационния труд**

Дефинирани са следните ограничения, наложени върху предприетото изследване:

Ограничение 1. Технологичната реализация на процеса на импрегниране с водни разтвори на фосфорни забавители на горенето може да се осъществи по няколко различни начина, като всеки от тях може да е плазмено подпомогнат: повърхностно (капилярно) импрегниране, импрегниране чрез потапяне, под налягане и/или под вакуум. Изследването се съсредоточава върху *повърхностното импрегниране* при нормални условия - атмосферно налягане, температура и влажност, чрез нанасяне с четка или валяк, чрез напръскване или разливане.

Ограничение 2. Плазмено-подпомогнатото повърхностно импрегниране е насочено към придаване на свойствата трудна запалимост и горимост на дървесина и дървесни продукти, които представляват естествени/природни материали. Работата с естествени материали налага изследването да се ограничи върху точно дефинирани пробни тела, произведени от ограничен брой, важни от стопанска гледна точка видове дървесина. Изследват се пробни тела, произведени от бял бор (*Pinus Sylvestris*, България) - материал, от който се произвеждат строителни елементи и конструкции в България. По същите съображения са избрани още три вида тропическа дървесина, предоставени ни от проф. д-р инж. Люсиен

Велева (СИНЕСТАВ, Мерида, Юкатан, Мексико): тцалам (*Lysiloma bahamensis*), махагон (*Swietenia Macrophylla*) и мексикански бял кедър (*Cupressus Lusitanica*).

Изследвани са дървесни материали, които представят дървесина с малка и голяма плътност - граничната стойност на плътността от  $540 \text{ kg/m}^3$  разделя двата вида. Белият бор, с плътност  $371 \text{ kg/m}^3$ , и кедърът – с  $470 \text{ kg/m}^3$ , са представители на дървесината с малка плътност. Тцаламът и махагонът, съответно с  $780 \text{ kg/m}^3$  и  $590 \text{ kg/m}^3$ , са представители на дървесината с голяма плътност.

Ограничение 3. Плазмено-химичното активиране на дървесната повърхност в окислителна атмосфера при нормално атмосферно налягане и стайна температура може да протече по много начини, определени от избраната честота, напрежение на горене, материал и дебелина на диелектричната бариера, големина и геометрия на работната междина, вид и геометрия на електродната система. За целите на изследването това многообразие от параметри на активирането трябва да се редуцира максимално на основата на собствен предварителен опит.

Ограничение 4. Отнася се до избора на конкретен фосфорен забавител на горенето, под формата на воден разтвор с около 30 мас. % сухо вещество. Налага се употребата на синтезиран от изследователския екип забавител на горенето, тъй като намиращите се на пазара продукти имат неизвестен за ползвателя състав, който може да включва неизвестна система от ПАВ.

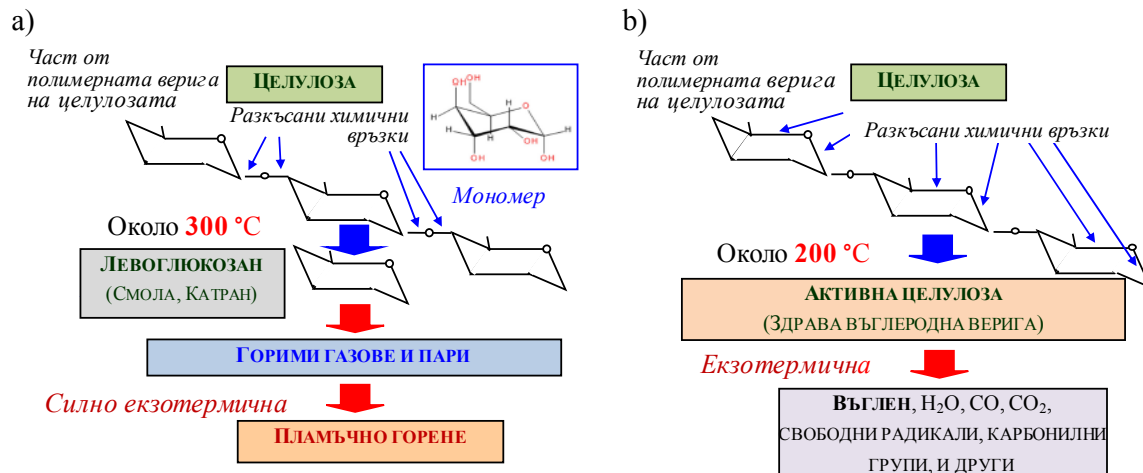
Ограничение 5. Отнася се до използваните ПАВ: избор, въз основа на собствен предварителен опит, на представители на анионните мицелобразуващи и на силоксановите ПАВ, в подходяща концентрация за модифициране (активиране) на водния импрегниращ разтвор.

### **ГЛАВА 3. Изследване на ефекта от плазмено-химично повърхностно активиране върху резултата от повърхностна импрегнация**

Клетъчната стена на дървесината се счита за композитен материал, съставен от целулозни микрофибрили, които са вградени в реагираща на вода матрица от хемицелулоза и лигнин. Способността на дървесната матрица да абсорбира вода е от решаващо значение за успешното импрегниране на дървесината с различни водни разтвори. В резултат на плазмено-подпомогнатата импрегнация е възможно получаването на функционално покритие, съдържащо забавител на горенето, чиято концентрация намалява в дълбочина. Ефектът на потискане на горенето зависи не само от дебелината на образувания въгленов слой, но и от неговата еднородност и наличие на дефекти. Обикновено, това покритие е безцветно и не предоставя възможности за пряко визуално изучаване. Представеният *механизъм на горенето чрез овъгляване*, **Фиг. 3.1**, описва трансформацията на целулозата и представя границите на термично разлагане на основните съставни компоненти на дървесината.

Настоящият дисертационен труд концентрира вниманието си върху *микроразрядните технологии* за модифициране свойствата на повърхността. Обект на изследване са порести повърхности, които позволяват на течността не само да се разпространява по повърхността, но и да прониква в дълбочина на материала, като се формира *дифузионно функционално покритие*. Конк-

ретният избор е върху дървесина, която обикновено се импрегнира с водни разтвори на различни забавители на горенето, за да придобие свойствата трудна запалимост и горимост. Дървесината, след топлинно и механично обработване, придобива силно изразена повърхностна химическа неактивност, която се определя от наличието смоли и екстрахиращи се вещества на повърхността.



**Фиг. 3.1** Два основни пътя на термично разлагане на молекулите на целулозата при пиролиза на дървесина: **a** – „високотемпературен път“ на пламъчно горене, с отделяне на смола и катран, като остатъчни продукти; **b** – „нискотемпературен път“ на образуване на въгленов защитен слой. Първо се разлага хемицелулозата (180÷350 °C), последвана от целулозата (275÷350 °C), и последен - лигнинът (250÷500 °C).

Забавителите на горене са добавки, които позволяват модифицирането на горими органични материали, включително на дървесина, дървесни строителни компоненти и дървесни продукти, като хартия, велпапе, картон. Те правят трудно запалването на материалите и разпространяването на огъня. Използването на тези добавки играе съществена роля в предотвратяването на пожарите и в намаляване на риска от тяхното възникване.

Съществуват множество забавители на горенето, които действат по различен начин. Някои от забавителите на горене са ефективни сами по себе си, докато други забавители на горенето играят ролята на т. нар. синергетици или добавки, които увеличават ефективността на други забавители на горенето. Различните по природа забавители на горенето действат по различен начин и в различни стадии от развитието на пожара. Фосфорсъдържащите забавители на горенето действат обикновено в запаления твърд материал - когато фосфорът се загрее произвежда ортофосфорна киселина, която овъглява материала, произвежда плътна въгленова преграда и потиска процесите на пиролиза и пламъчно горене.

За целите на изследването се формулира нов технологичен структурен модел, който съдържа две вериги от последователно свързани независими процеси, които могат да доведат по отделно до един и същ резултат - подобрена повърхностна импрегнация. Така се формират две възможности за по-

лучаване на подобрена повърхностна импрегнация, които отговарят на посочените два входа, *A* и *B*, Фиг. 3.6.



Фиг. 3.6. Начини (А, В, А+В) за подобряване на повърхностната импрегнация: **А** – предварително плазмено-химично повърхностно активиране (БЕР-АН); **В** – модифициране на импрегниращия воден разтвор с анионно мицелообразуващо ПАВ или комбинация от анионното с трисилоксаново ПАВ.

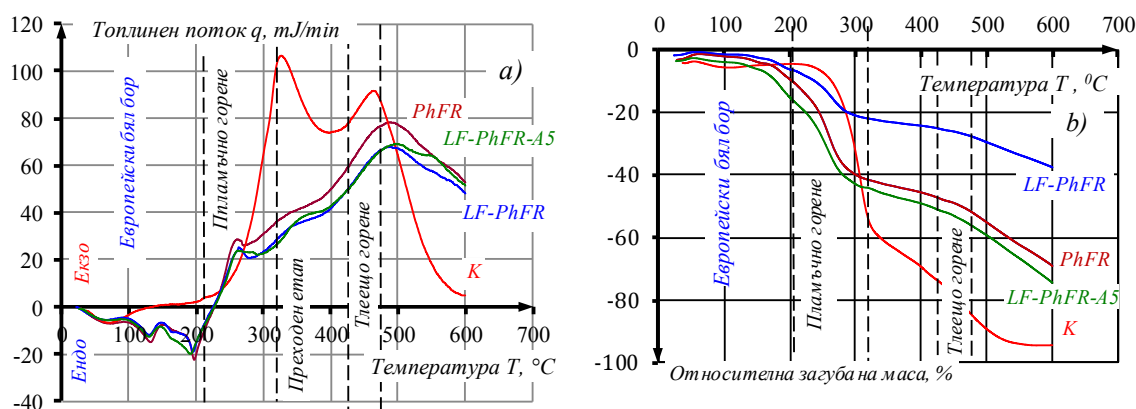
Азотсъдържащите забавители на горенето проявяват синергизъм с фосфорсъдържащите забавители на горенето, като усилват тяхното действие по различни механизми. Прилагането на подходящи методи на термичен анализ позволяват успешно да се изследва дървен материал, като се определят характерните за него етапи на пламъчно горене.

В настоящата дисертационна работа са проведени експериментални изследвания, които са фокусирани върху ефективността на плазмено-подпомогнатото повърхностно импрегниране на проби от различни видове дървесина чрез провеждането на подходящ термичен анализ – *термогравиметричен анализ (TGA)*, *диференциално-термичен анализ (DTA)* и *диференциална сканираща термография (DSC)*. Термичният анализ е осъществен върху апарат STA PT1600 TG-DTA/DSC, произведен от *LINSEIS Messgeräte GmbH*, Германия, при следните условия: нагриване в статична въздушна среда, в температурния интервал от стайна температура до 1 000 °C; скорост на нагриване – 10 °C/min; вид на образеца – прахов образец с големина на частиците не по-голяма от 0,5 mm. Произведените *TGA*, *DSC* и *DTA* - термограми са представени и анализирани по подходящ и представителен общоприет начин.

Те позволяват да се определят разликите в температурните интервали и етапите на горене при проби от изходна неактивирана и плазмено-активирана дървесина, импрегнирани с различни забавители на горене, Фиг. 3.7.

Плазмено-химичното повърхностно активиране се осъществява, при атмосферно налягане и стайна температура, в един операционен режим на горене при 50 Hz – азотен ( $\text{NO}_x$ ): 9, 13, 15 и 17 kV rms, в асиметрична плоско-

паралелна електродна система с диелектрична бариера от алкално стъкло ( $\epsilon_r = 10$ ), с дебелина 3 mm, и работна (въздушна) междина 6 mm.



**Фиг. 3.7** Термичен анализ – DSC (a) и TGA (b) - спектри на необработени проби от *Европейски бял бор* (*Pinus Sylvestrus*, K); импрегнирани плазмено-необработени проби (PhFR); и плазмено-активирани импрегнирани проби (LF-PhFR и LF-PhFR-A5).

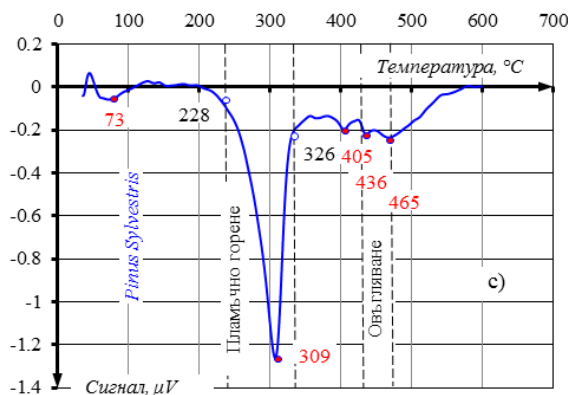
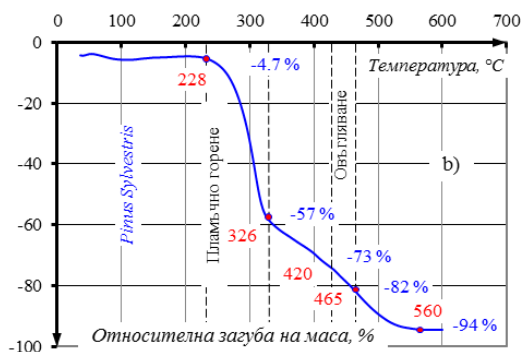
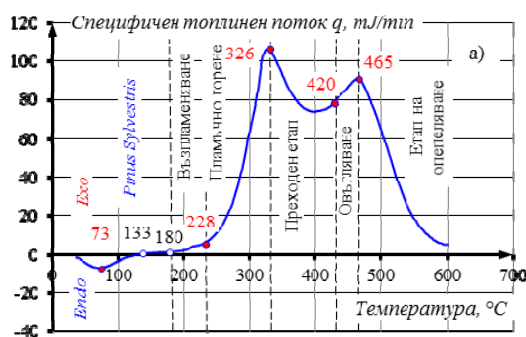
Импрегнирането се осъществява чрез нанасяне с четка по два начина: *първо*, при една и съща норма на импрегниране за всички използвани разтвори -  $0,139 \text{ dm}^3/\text{m}^2$  или  $1,5 \text{ cm}^3$  за пробно тяло; *второ*, добавяне на максимално количество разтвор, т.е. над нормата на импрегниране, докато дървото все още може да поеме.

Импрегнирането се осъществява с *три разтвора*: базов разтвор на PhFR и два базови разтвора, единия, активирани с анионно мицелобразуващо ПАВ, и втория, с анионно мицелобразуващо и силоксаново ПАВ. За целите на изследването са ползвани: *първо*, анионно ПАВ ("Антикристалин А", "Химатех" АД, България) в количество от 5 об. %; *второ*, силоксаново ПАВ или *суперспредер* (Y-17113, Momentive Performance Materials GmbH & Co. KG, Германия) в критична концентрация от 0,1 об. %.

*Етапът на пламъчно горене* е много ясно подчертан в температурния интервал: за белия бор – от 228 до 326 °C; махагона – от 251 до 308 °C; кедрa – от 256 до 308 °C и тцалама – от 230 до 335 °C, **Фиг. 3.12**.

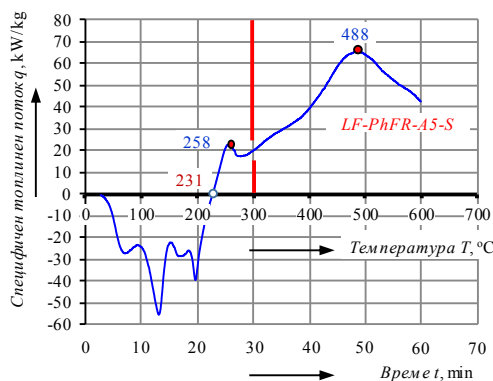
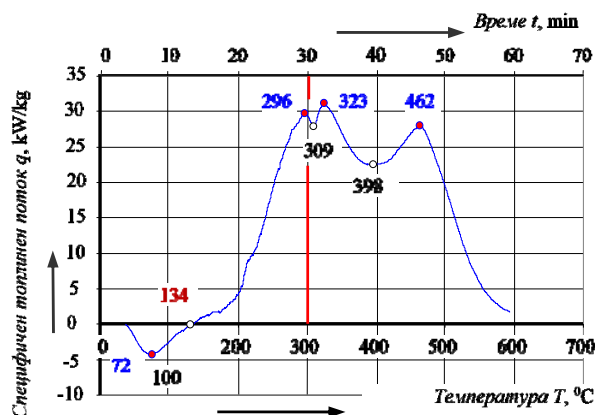
Регистрира се характерен пик на пламъчното горене при точно определена температура (DTA): за белия бор – 309 °C; махагона – 308 °C; кедрa – 280 °C; и тцалама – 304 °C. По загуба на маса изследваните видове дървесина могат да се подредят в следния ред (TGA): за белия бор – 57 %; тцалама – 50,1 %; кедрa – 46 %; и махагона – 30 %.

Резултатът от DSC- изследването е експериментално получена крива, представяща топлинния поток  $q$ , за единица площ (W или J/sec), във функция от времето или температурата ( $T = k.t$ , където  $T$  е температурата, °C;  $t$  – времето, min;  $k = \text{const}$  – скорост на нагряване). Това позволява, чрез интегриране по време, да се получи отделената/погълнатата топлина и да се построи нейното разпределение по температурата.



**Фиг. 3.12.** Термичен анализ - DSC (a), TGA (b) и DTA (c), - спектри на контролни проби от Европейски бял бор във въздух при скорост на нагряване 10 °C/min: идентифициране на етапите на пиролиза и горене – десорбция и дехидратация, възпламеняване, пламъчно горене, преходен етап от пламъчно горене към тлеещо горене, тлеещо горене, етап на тъмно горене и деструкция на въглена, опепеляване.

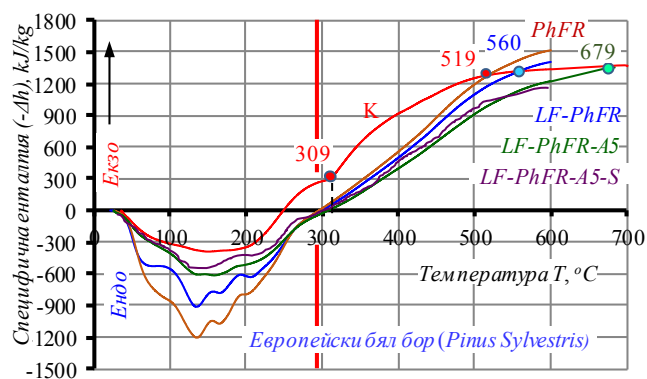
Специфичният топлинен поток се въвежда като топлинен поток за единица загубена маса,  $q = Q/\Delta m$ , където  $Q$  е топлинният поток, регистриран по време на термохимичния процес на разлагане на дървесината и възбудения от него процес на горене на летливите газове и парни продукти;  $\Delta m$  – загубата на маса, придружаваща процесите на пиролиза и горене.



**Фиг. 3.22.** Сравнение на изменението на специфичния топлинен поток  $q$  на проби от Европейски бял бор, контролна проба (K) и експериментална проба (LF-PhFR-A5-S) с изградено защитно покритие чрез плазмено (50 Hz; 15 kV rms) подпомогната повърхностна импрегнация с активиран с ПАВ фосфорен забавител на горенето.

Специфичният топлинен поток  $q$  се дефинира като топлинен поток от/към пробата, отнесен към загубената маса, по време на синхронно DSC-TGA – изпитване, при нагряване със скорост от 10 °C/min в стационарна въздушна среда до 1 000 °C.





**Фиг. 3.25.** Изменение на специфичната енталпия ( $-\Delta h$ ), в зависимост от температурата, на проба от *Европейски бял бор* при DSC-изследване в стационарна въздушна среда със скорост на нагряване  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , след защита чрез плазмено подпомогната ( $50\text{ Hz}$ ;  $15\text{ kV rms}$ ) повърхностна импрегнация с водни разтвори на фосфорния забавител на горенето *PhFR*,

в зависимост от използваните водни разтвори: *K* – контролна, незащитена проба; *LF-PhFR*, *LF-PhFR-A5* и *LF-PhFR-A5-S* – експериментални проби, защитени с базовия разтвор (без *ПАВ*) и разтвори, активирани допълнително с анионен ( $5\text{ об. \%}$ ) и силоксанов ( $0,01\text{ об. \%}$ ) *ПАВ*.

Въвежда се нов комплексен критерий – *специфичната енталпия* ( $-\Delta h$ ), който отчита едновременно динамиката на процеса на пиролиза и горене чрез изменението на масата  $\Delta m$  и отделената/погълнатата топлина  $Q$ . С точност до началната температура ( $T_0$ :  $\Delta h=0$ ), вместо с топлината  $Q$  се работи с изменението на енталпията  $\Delta h$ :  $Q = \Delta h$ .

*Специфичната енталпия* формулира комплексно температурните области на потискане на горенето, в зависимост от използвания импрегниращ разтвор на *PhFR*, така: до  $518\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; до  $560\text{ }^{\circ}\text{C}$  и до  $679\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Допълнителното внасяне на силоксанови *ПАВ* допринася съществено за подобряването на защитния ефект. Комплексният критерий разширява значимо горната граница на защитената температурна област, тъй като отчита едновременно и намалената загуба на маса, **Фиг. 3.25**.

Основните изводи в тази глава, могат да се формулират, както следва:

1. Разработени са показатели, които разкриват потискането на пламъчното горене, в резултат от действието на използвания забавител на горенето и използваните плазмено подпомогнати технологии на повърхностна импрегнация.

2. Избраният подход на изследване позволява да се оцени възможността за подобряване на качеството на огнезащитното покритие, като се използва едно и също количество от импрегниращия разтвор, съдържащ фосфорния забавител на горенето. Плазмено-химичното повърхностно активиране и модифицирането с *ПАВ* на импрегниращите разтвори позволяват в покритието да се внесе в пъти по-голямо количество от разтвора, т.е. постига се търсената степен на огнезащита на дървесината.

3. Използваните методи на термичен анализ имат необходимата чувствителност, за да разграничат действието на трите използвани импрегниращи водни разтвори, които са разполагат в ред на намаляване на повърхностното напрежение: базов разтвор *PhFR*; базов разтвор, активиран с анионен мицелобразуващ *ПАВ* (*PhFR-A5*); базов разтвор, активиран с анионен мицелобразуващ и силоксанов *ПАВ* (*PhFR-A5-S*).

4. Потвърдена е възможността да се използва максимално опростен процес на плазмено-химично активиране с помощта на нискочестотен (50 Hz) диелектричен бариерен разряд във въздух при атмосферно налягане и стайна температура за осигуряването на ефективна повърхностна импрегнация и огнезащита на дървесината.

5. Разработен е нов подход за определянето на качеството на огнезащитното покритие, съдържащо фосфорен забавител на горенето. Използва се термохимичната трансформация на дифузионното покритие, която завършва с формиране на наблюдаем чрез оптични методи защитен въгленов слой.

#### **ГЛАВА 4. Изследване на ефекта от плазмено-химично повърхностно активиране чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия**

*Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия (XPS)*, или известна още като *електронна спектроскопия за химически анализ (ESCA)*, намира широка употреба при изследване на повърхностния ( $5\div 10$  nm) химически състав и неговото изменение на много лигноцелулозни материали, най-вече в целулозната и хартиената промишленост, там където химическият състав на повърхността е от ключово значение за свойствата на крайните продукти.

*Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия* представлява рентгенова атомно-емисионна фотоелектронна спектроскопия, използвана за качествено и количествено определяне на химични елементи и съединения на повърхността на твърди тела. Тя се явява най-мощното съвременно средство за изучаване на химичните промени върху твърди повърхности след плазмено-химичното им активиране в плазмата на електрически разряд.

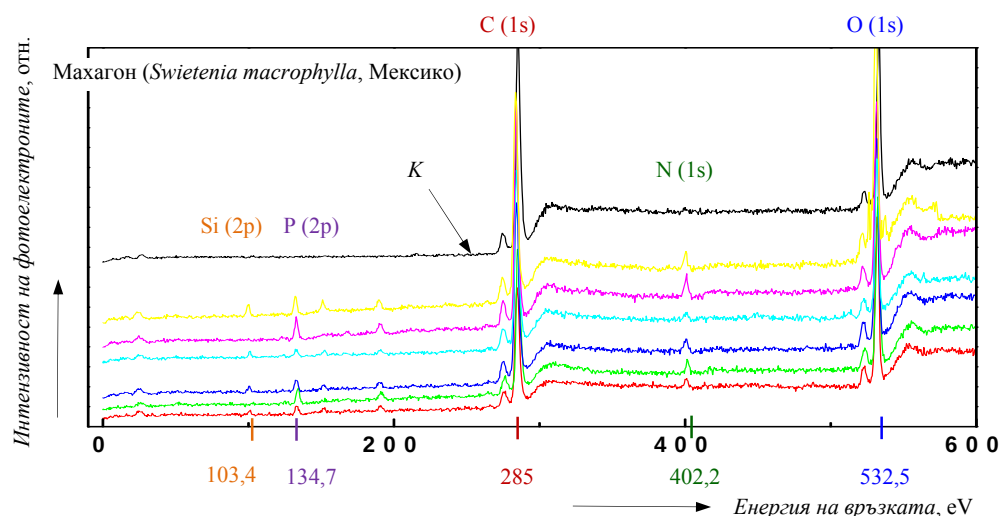
*XPS-спектрите* се регистрират след облъчването на повърхността със сноп от рентгенови лъчи, като едновременно с това се измерват кинетичната енергия и броят на фотоелектроните, които напускат горния повърхностен слой ( $0\div 10$  nm) на анализирания материал. Този метод се осъществява в среда на висок вакуум (около  $10^{-8}$  mbar;  $10^{-6}$  Pa) или ултра-висок вакуум (до  $10^{-9}$  mbar;  $10^{-5}$  Pa). *Енергията на свързване* е основната характеристика, която позволява да се идентифицира елементният състав и химичната промяна след предварително плазмено подпомогнато обработване на дървесната повърхност.

Изследването е осъществено с помощта на рентгенов фотоелектронен спектрометър за *XPS*-изследване на повърхности тип VGS ESCALAB Mk II с немонохроматичен алуминиев  $AlK_{\alpha}$  източник на радиация с енергия 1486,6 eV, пълна ширина на нивото на половината височина на амплитудата -  $FWHM = 0,5$  eV и обща разделителна способност около 1 eV, при налягане  $10^{-8}$  mbar. Изследванията чрез *XPS*-анализ са осъществени в лаборатория „Електронна спектроскопия на твърди повърхности“ към Института по обща и неорганична химия на БАН, под прякото методично ръководство на доц. д-р Ивалина Аврамова.



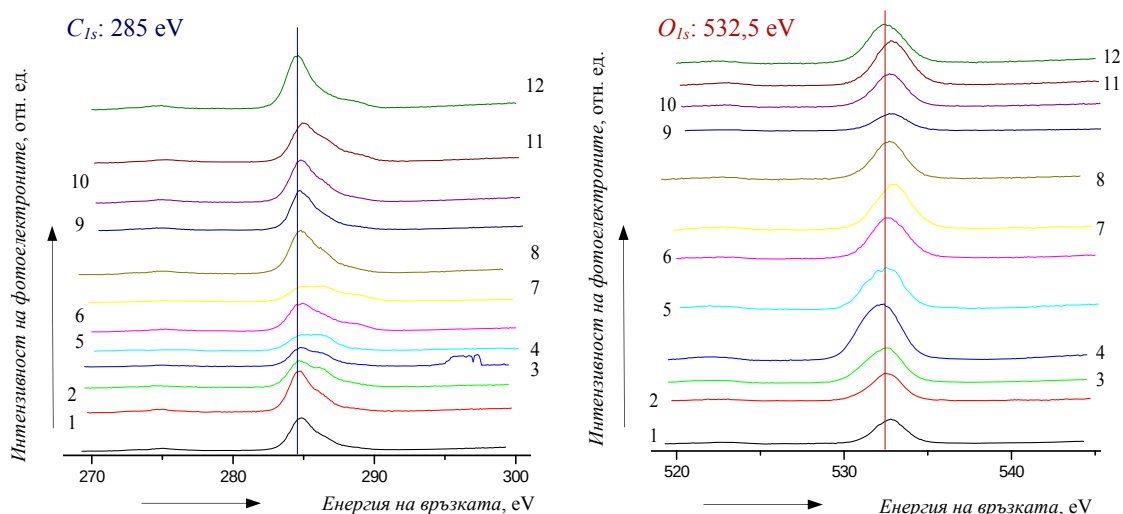
Извършено е измерване на *широкия спектър* за определяне на химическите елементи в повърхностния слой на пробата и на *частичните спектрални области*, необходими за определянето на химическото състояние и концентрацията на различните атоми, съдържащи се в повърхностния слой. Дебелината на измервания слой е от порядъка на 3 nm÷10 nm и зависи от кинетичната енергия на измерваните фотоемитирани електрони.

Примерни експериментални резултати от XPS анализа за проби от изследваната дървесина са представени на **Фиг. 4.4**, **Фиг. 4.5** и **Табл. 4.1**.



**Фиг. 4.4.** Широки XPS- спектри на дървесни проби от *Махагон*, обхващащи множеството от химични елементи на повърхността, снети при различни условия на плазмено-химично активиране и повърхностно импрегниране с водни разтвори на фосфорен забавител на горенето *PhFR*. *K* – контролна проба.

За получаването на съставните пикове в областта на интересувашите ни въглеродни и кислородни пикове, които се явяват определящи за настъпилите химични промени след плазменото активиране на повърхността, е използван софтуерен продукт *OriginPro*, версия 9.10.0.0. Получените резултати от XPS-спектроскопията на изследваните проби от дървесина за контролни проби, активирани с *БЕР-АН*, и експериментални, след два часа на стареене във въздух, след плазмено-химично повърхностно активиране с *БЕР-АН*, са представени в табл. 4.1. Проведеният елементен анализ на получените широки спектри показва наличието на въглерод (C), кислород (O) и малки количества азот (N), фосфор (P) и силиций (Si) - това са елементите, които са установени върху пробите от дървесина при така проведените работни условия.



**Фиг. 4.5.** Частични XPS-спектри на проби от дървесина на *Европейски бял бор* в областта на въглеродния и кислородния пик, отдолу-нагоре: **1** – КП; **2** – след плазмено подпомогнато повърхностно импрегниране (ПППИ) с *PhFR*; **3** – след ПППИ (50 Hz; 15 kV rms) с *PhFR*; **4** – след ПППИ с *PhFR*, активиран с анионно мицелобразуващо ПАВ; **5** – след ПППИ с *PhFR*, активиран с анионно и силоксаново ПАВ; **6** – 24 h от плазменото активиране (ПА) - 50 Hz; 15 kV rms; **7** – 2 h от ПА - 50 Hz; 15 kV rms; **8** – 2 h от ПА – 50 Hz; 10 kV rms; **9** – 24 h от ПА - 50 Hz; 10 kV rms; **10** – 24 h от ПА и деполяризация – 50 Hz; 10 kV rms; **11** – 24 h от ПА и деполяризация - 50 Hz; 15 kV rms; **12** - 2 h от ПА и деполяризация - 50 Hz; 15 kV rms.

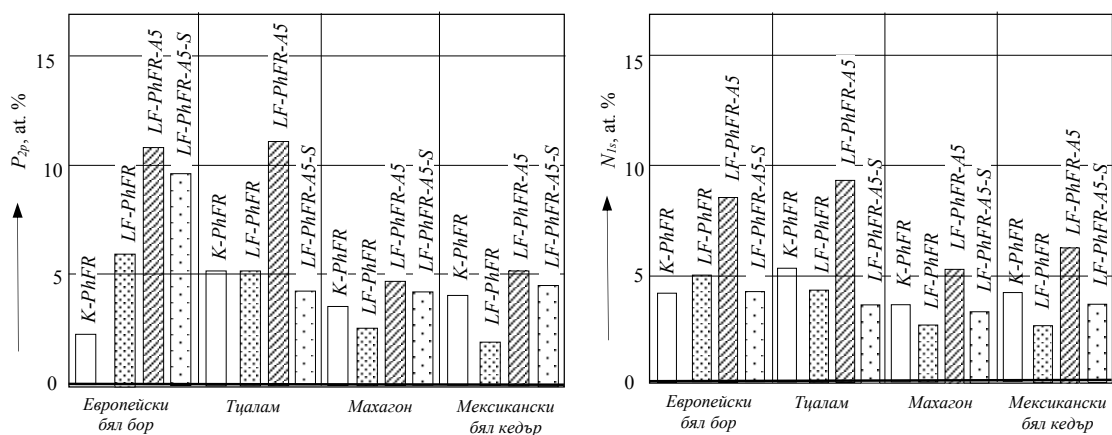
**Таблица 4.1.** Повърхостен елементен състав, получен от XPS-спектри, за проби от четирите вида дървесина – контролни (*K*) и експериментални два часа след плазмено-химично повърхностно активиране в *БЕР-АН*.

| Дървесина                                          | Проби                       | Повърхостен (химически) елементен състав, ат. % |       |       |      |      |      |       |
|----------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------|-------|-------|------|------|------|-------|
|                                                    |                             | Пикове                                          | C     | O     | N    | P    | Si   | nO/nC |
| Тцалам:<br>780 kg/m <sup>3</sup>                   | <i>K</i> (нетретиран)       |                                                 | 83,71 | 14,49 | 1,53 | -    | 0,27 | 0,17  |
|                                                    | Третиран в<br><i>БЕР-АН</i> | 12 kV (50 Hz)                                   | 66,55 | 32,43 | 1,03 | -    | -    | 0,49  |
|                                                    |                             | 18 kV (50 Hz)                                   | 61,38 | 37,63 | 0,99 | -    | -    | 0,61  |
| Махагон:<br>590 kg/m <sup>3</sup>                  | <i>K</i> (нетретиран)       |                                                 | 81,12 | 18,39 | 0,49 | -    | -    | 0,23  |
|                                                    | Третиран в<br><i>БЕР-АН</i> | 12 kV (50 Hz)                                   | 78,25 | 20,17 | 1,58 | -    | -    | 0,26  |
|                                                    |                             | 18 kV (50 Hz)                                   | 71,06 | 28,21 | 0,73 | -    | -    | 0,40  |
| Мексикански<br>бял кедър:<br>470 kg/m <sup>3</sup> | <i>K</i> (нетретиран)       |                                                 | 79,86 | 17,75 | 1,41 | -    | 0,98 | 0,22  |
|                                                    | Третиран в<br><i>БЕР-АН</i> | 12 kV (50 Hz)                                   | 61,34 | 35,17 | 1,44 | 2,05 | -    | 0,57  |
|                                                    |                             | 18 kV (50 Hz)                                   | 66,83 | 29,92 | 2,24 | 1,01 | -    | 0,45  |
| Европейски<br>бял бор:<br>371 kg/m <sup>3</sup>    | <i>K</i> (нетретиран)       |                                                 | 77,34 | 21,50 | 0,83 | -    | 0,33 | 0,28  |
|                                                    | Третиран в<br><i>БЕР-АН</i> | 10 kV (50 Hz)                                   | 76,30 | 23,45 | 0,26 | -    | -    | 0,31  |
|                                                    |                             | 15 kV(50 Hz)                                    | 56,50 | 41,90 | 1,28 | 0,32 | -    | 0,74  |

Обработването на получените XPS- спектри с висока разделителна способност позволяват да се определи промяната в нивата на въглерода  $C_{1s}$  и кислорода  $O_{1s}$ , а чрез програмния продукт тези нива да се разложат на отделни компоненти, в зависимост от съществуващите функционални връзки. Общата площ на пиковете и съответстващите им напречни сечения на фотоемисията се използват за количествено определяне на съотношението  $nO/nC$ .

Дървесната повърхност, защитена от функционално покритие на база фосфорния забавител на горенето (*PhFR*), запазва следа, която прави видима съществена част от неговата технологична история. Ако се използва плазмено-подпомогнатата технология на повърхностно импрегниране, то задължително на повърхността на импрегнираните проби се откриват въглеродни функционални групи от клас  $C_3$ , които съдържат карбонилен кислороден атом ( $C=O$ ):  $nO_1 \neq 0$ .

*XPS*- анализът позволява да се проследи дори внасянето на *силоксановото ПАВ*, независимо от малкото количество, в което се използва във водния разтвор (0,1 об. %). Анализът в областта на силициевия пик ( $SiO_x$ ;  $x = 1, 2$ ), позволява да се „разкрие“ участието на *силоксановото ПАВ*. Чувствителността на този изследователски метод е напълно достатъчна за регистрирането на тази промяна, фиг. 4.16.



**Фиг. 4.16.** Съдържание на фосфор и азот върху повърхността на изследваните дървесни проби след повърхностно импрегниране и плазмено-подпомогнато повърхностно импрегниране, определено чрез *XPS*- спектроскопия.

*XPS*- анализът е удобен и ефективен метод за изследване на настъпилите промени във физическите и химическите свойства на дървесната повърхност, след като са преминали повърхностното активиране в електрическия разряд. Доказано е експериментално, че неутрализирането на повърхностния електрически заряд чрез деполяризация влошава характеристиките на активираната повърхност – тя старее в значително по-голяма степен. Направен е успешен опит, чрез използването на възможностите и ресурсите на *XPS*-анализа, да се открият настъпилите промени преди и след повърхностно импрегниране.

Ефективността на плазмено-подпомогнатата технология на повърхностна импрегнация не се ограничава само до преследваните технологични резултати, като високата степен на разпространение и поглъщането на водния разтвор на забавителя на горенето, по-голямата дълбочина на проникване и по-голямото количество на поетия импрегниращ разтвор в покритието, но също така и неговата ефективност предвид основната му функция. Проведен е експеримент чрез внасяне на едно и също количество от фосфорния импрегниращ разтвор. Плазменото повърхностно активиране позволява да се

увеличи съществено (в пъти) концентрацията на активно вещество във функционалното покритие. Тогава ефектът от защитното покритие ще се дължи на възможността да се внесе в покритието по-голямо количество от активната субстанция. В предприетото изследване се преследва ефект, който се дължи на качеството на защитното покритие, получено без да се увеличава количествено внесения забавител на горене.

Основни моменти от издигнатата работна хипотеза намират потвърждение в проведеното изследване: *a)* плазмено-подпомогнатият технологичен процес трябва да се разглежда като тристадиен процес, който включва като отделен стадий стареенето на активираната повърхност на въздух при атмосферно налягане и стайна температура; *b)* азотният работен режим на плазмено активиране в *БЕР-АН*, във въздух, при промишлена честота и напрежения на горене над 15 kV rms, позволява ефектът на активиране да се запази в достатъчно голяма степен след 24 часа на стареене; *c)* нискочестотният и микроплазменият характер на плазмено-химичното активиране на повърхността е съществена характеристика на тази технология, която позволява тя да се използва вън от технологичната линия, при отворени времена от 2 до 24 часа; *d)* отвореното технологично време, което е основен параметър на стареенето на плазмено-активираната повърхност, може да се увеличи от 2 на 24 часа при условията на предложената технология (за повечето видове дървесина); *e)* изборът на подходящо по химичен състав *анионно мицелобразуващо ПАВ*, увеличава съществено количеството на фосфор върху повърхността на импрегнираната проба.

Получени са потвърдителни за работната хипотеза резултати, които доказват окислителното действие на разряда върху повърхността на дървесината с преобладаващо присъствие на съединения на въглерода от втори и трети клас (C-O; C-OH; O-C-O) и на хидроксилната група (O-H).

## **ГЛАВА 5. Изследване на ефекта от плазмено-химично повърхностно активиране чрез метода на неподвижната капка**

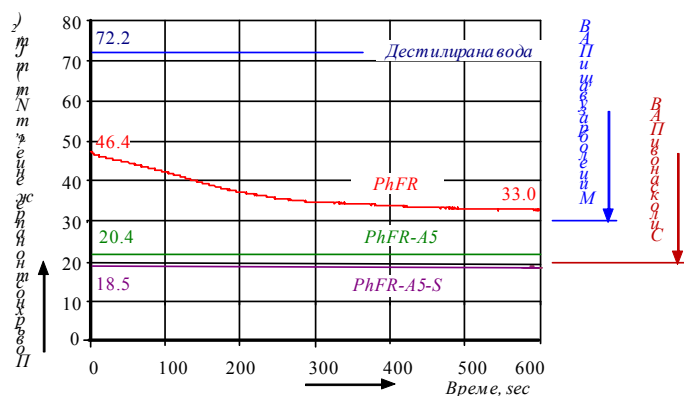
*Капковият тест*, с неподвижно стояща капка, дава крайна оценка за степента на изменение на умокрянето и адхезията, вследствие на използването на плазмено-химично третиране и предизвиканите химични промени на повърхността. Капковият метод е подходящ за измерване на статичния равновесен контактен ъгъл и определяне на свободната повърхностна енергия на плазмено активираната повърхност. При провеждането му се правят следните допускания: *първо* - капката е симетрична спрямо центъра и се движи само спрямо вертикалната си ос; *второ* - капката се намира в състояние на покой, тъй като вискозитетът е определящ за формата на капката.

За целите на изследването в дисертационния труд се използва апарата *EasyDrop DSA16* (Krüss GmbH, Германия), който измерва контактният ъгъл от 0 до 180° с точност  $\pm 0,1^\circ$ . Използвани са следните три течности: *a)* *дестилирана вода* - бифункционална;  $\theta = 70,2^\circ \pm 0,1^\circ$ , обща свободна повърхностна

енергия – 72,8 mJ/m<sup>2</sup>; дисперсна компонента – 21,8 mJ/m<sup>2</sup>; полярна компонента – 51,0 mJ/m<sup>2</sup>; киселинна компонента – 25,5 mJ/m<sup>2</sup>, и основна компонента – 25,5 mJ/m<sup>2</sup>; б) *етиленгликол* - киселинна,  $\theta = 41,0^\circ \pm 0,1^\circ$ , обща свободна повърхностна енергия – 47,5 mJ/m<sup>2</sup>, дисперсна компонента – 29,3 mJ/m<sup>2</sup>; полярна компонента – 18,2 mJ/m<sup>2</sup>; в) *N-хексадекан* - неутрална,  $\theta = 10,3^\circ \pm 0,1^\circ$ , обща повърхностна енергия – 27,6 mJ/m<sup>2</sup>, дисперсна компонента – 27,6 mJ/m<sup>2</sup>; полярна компонента – 0,0 mJ/m<sup>2</sup>.

Освен с посочените стандартизирани течности, апаратът реализира измервания и с други разтвори, което позволява да се работи пряко с водните разтвори, съдържащи фосфорния забавител на горенето. Използваните водни разтвори на забавители на горенето се различават по съдържанието на забавител на горенето - с *анионно* и *силоксаново ПАВ*, и по повърхностното напрежение. Комбинирането на предварителното плазмено-химично обработване с повърхностното импрегниране с някои от модифицираните водни разтвори, води до голяма скорост на поглъщане на капката, което експериментално не позволява да се снее изменението на контактния ъгъл във времето. Приетата от нас процедура на измерване включва апаратно измерване чрез записване на началния и крайния ъгъл на умокряне и на времето за поглъщане на капката, което може да е от порядъка на секунди.

Свойството на свободната повърхност на течността да заема възможно най-малката площ при определени условия се характеризира с величината *повърхностно напрежение*. Най-достъпно е измерването на повърхностното напрежение на границата „течност-газ“. От всички течности водата има най-голямо повърхностно напрежение (приблизително 72,7 mN/m). Повърхностното напрежение е зависима от температурата характеристика на течността - с повишаването на температурата, стойността на повърхностното напрежение намалява.



**Фиг. 5.6.** Повърхностно напрежение на използваните импрегниращи разтвори, измерено по метода на висящата капка (DSA30, Krüss GmbH, Германия): *PhFR* - базов 30 мас. % воден разтвор на фосфорния забавител на горенето (*PhFR*); *PhFR-A5* – базов разтвор, активиран с 5 об. % мицелобразуващ *ПАВ*; *PhFR-A5-S* - базов разтвор, активиран с 5 об. % мицелобразуващ и 0,1 об. % силоксанов *ПАВ*.

Терминът „*отворено време*“ е често срещан при продукти като лепила и бои, където се преследва максимално ефективното им използване от страна на клиента; с други думи, продуктът трябва да предостави достатъчно време за добро нанасяне върху повърхността от страна на клиента. Излизайки от тази позиция са проведени експериментални изследвания по отношение на

влиянието на отвореното време, след предварително плазмено-химично активиране на повърхността на различни видове дървесина, върху резултатите от плазмено-подпомогнатия процес на импрегниране.

Приема се показателите на активиране на повърхността да се определят след като изтекат два часа. Това прави този ефект видим, но в същото време поставя и друг въпрос: *може ли да се осигури достатъчно отворено време след плазмено-химично обработване на повърхността или преди импрегнирането и какво е граничното отворено време, след което ефектът от плазменото обработване се заличава?*

**Таблица 5.2.** Измерване на статичния (равновесния) контактен ъгъл  $\theta$  с вода по метода на неподвижната капка за три вида тропическа дървесина – контактният ъгъл се увеличава съществено и вече не се наблюдава значим ефект на умокряне след 24 часа.

| Дървесни проби                         | Тцалам                     | Кедър | Махагон |
|----------------------------------------|----------------------------|-------|---------|
| Критерий за умокряне и адхезия         | Статичен контактен ъгъл, ° |       |         |
| Непретиранни дървесни проби            |                            |       |         |
| Начален контактен ъгъл $\theta$ , deg  | 126,7                      | 98,9  | 92,1    |
| Контактен ъгъл $\theta$ (5 sec), deg   | 97,6                       | 92,6  | 71,3    |
| Контактен ъгъл $\theta$ (300 sec), deg | 56,7                       | 62,0  | 65,0    |
| Плазмено-обработени проби              |                            |       |         |
| Контактен ъгъл $\theta$ (2 часа), deg  | 19,2                       | 70,2  | 21,3    |
| Контактен ъгъл $\theta$ (24 часа), deg | 84,0                       | 78,2  | 101,0   |

Получени са резултати, които потвърждават малкото време за разпространение и поглъщане на капката върху плазмено-химично активираната повърхност при отворено технологично време под 2 часа. Контактният ъгъл на капката дестилирана вода е под  $20^\circ$ , като след около 15 секунди той придобива стойности под  $10^\circ$ . Налице е пълно умокряне още в началото на изследването, като в края водата се разлива върху повърхността. Времето за поглъщане на капката е около 16 секунди. Контактният ъгъл на етиленгликола е под  $32^\circ$ , като само след около 0,2 секунди той придобива стойности под  $10^\circ$ . Времето за поглъщане на капката е около 2,2 секунди. Контактният ъгъл на N-хексадекана е под  $24^\circ$ , като само след около 0,6 секунди той придобива стойности под  $10^\circ$ . Времето за поглъщане на капката е под 1 секунда.

*Повърхностната свободна енергия* на твърдата дървесна повърхност не може да се измери пряко, тъй като повърхността не се променя видимо при промяна на повърхностната енергия. Активираните чрез плазмено, коронно или пламъчно обработване повърхности не могат да се разграничат с просто око. Ето защо, измерването на повърхностната енергия изисква твърдата повърхност да взаимодейства с течност, чието повърхностно напрежение е известно.

*Оценяването на повърхностната енергия*  $\sigma_s$  в практиката се извършва с комплект от стандартни течности, които се произвеждат чрез смесване в различни съотношения на две изходни течности, така че да се получи поредица от пробни течности с повърхностно напрежение от 30 до 70 mN/m (dyn/cm), изменящо се със стъпка на изменение от 1 или 2 mN/m (точност  $\pm 0,5$  или

1,0 mN/m). Когато такава пробна течност се нанесе върху повърхността, то тя или формира тънък непрекъснат филм, или се разпада на малки капки. Приложението на този метод е основно за филми, слоеве или покрития от полиолефини. В общия случай, се измерва контактния ъгъл и се определя свободната повърхностна енергия. Повърхностната енергия и нейните компоненти са определени са снети чрез апарата DSA 30, като допълнително се изчислява полярността на всяка изследвана повърхност в проценти като отношение на полярната компонента към цялата повърхностна енергия на пробата.

Известното емпирично правило за ефективност (*Krüss GmbH*):

$$\sigma_S > \gamma_L + A \text{ или } (\sigma_S - \gamma_L) > A > 0: A \in [3 \div 10], \text{ mJ/m}^2, \quad (5.11)$$

не разкрива в пълнота пътищата за осигуряване на ефективност на плазменото активиране. Налага се впечатлението, че единственият път, който води до успех е увеличаването на свободната повърхностната енергия. Остава скрит вторият начин за постигането на успех - чрез намаляването на повърхностното напрежение на импрегниращия воден разтвор.

Правилото за ефективност изглежда по следния нов начин ако се отчете възможното изменение на двете величини – повърхностната свободна енергия  $\sigma_S$  и повърхностното напрежение  $\gamma_L$  на импрегниращия разтвор. За да се осигури приемлив резултат от плазмено-активираното повърхностно импрегниране, повърхностната свободна енергия  $\sigma_S$  трябва да се увеличи, докато повърхностното напрежение  $\gamma_L$  на импрегниращия разтвор трябва да се намали, така че повърхностната свободна енергия  $\sigma_S$  винаги да бъде по-голяма от повърхностното напрежение  $\gamma_L$  на разтвора. Получава се правило за промяна на ефективността на плазменото активиране от вида “*min-max*”, т.е. повърхностното напрежение  $\gamma_L$  на разтвора трябва да се стреми към своята минимална стойност, докато повърхностната свободна енергия  $\sigma_S$  трябва да се стреми към своята максимална стойност.

Предлага се параметър (критерий) за ефективност на плазменото повърхностно активиране, определен като разлика  $D$  между свободната повърхностна енергия  $\sigma_S$  и повърхностното напрежение на импрегниращия разтвор  $\gamma_L$ , която трябва винаги да заема положителни стойности:

$$D = (\sigma_S - \gamma_L) > 0. \quad (5.12)$$

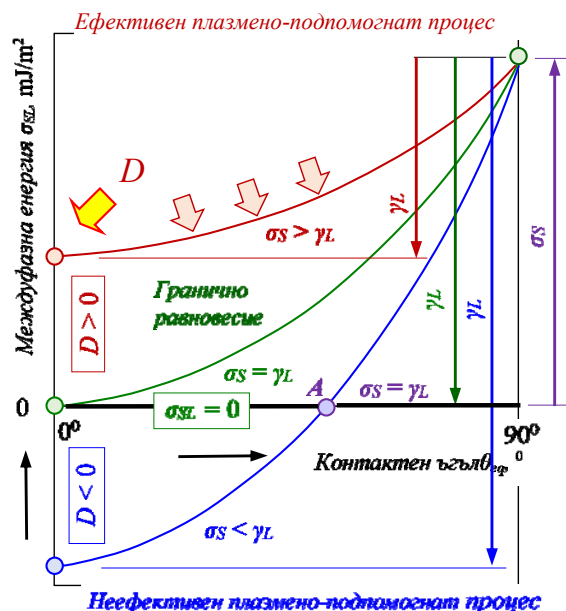
Това позволява да се формулира *ново общо правило за ефективност* на предварителната плазмено-химична подготовка на повърхността въз основа на въведения нов *параметър*: *Плазмено-подпомогнатата повърхностна импрегнация на материалите ще е по-успешна, а материалът ще е по-податлив на тази технология, колкото разликата  $D = (\sigma_S - \gamma_L)$  между свободната енергия на повърхността  $\sigma_S$  и повърхностното напрежение  $\gamma_L$  на импрегниращия разтвор е възможно по-голяма положителна величина*:

$$D = (\sigma_S - \gamma_L) > 0. \quad (5.13)$$

*Правилото за ефективност* е представено графично чрез параметъра на ефективност  $D$ , **Фиг. 5.17**. *Равновесната гранична линия*, при  $D = 0$ , разделя



двете области, на ефективен и неефективен плазмено подпомогнат процес. Условието  $D = (\sigma_S - \gamma_L) = 0$  не гарантира ефективен технологичен процес, тъй като емпиричното правило изисква изрично повърхностната свободна енергия да е по-голяма от повърхностното напрежение на течността,  $\sigma_S > \gamma_L$ , поне с 3 до 10 mJ/m<sup>2</sup>. Тук се прави още една стъпка в посока надеждност, *параметърът на ефективност D* се определя след изтичането на отворено време от 2 часа, т.е. едва след като бързото стареене е завършило.



**Фиг. 5.17.** Изменение на междуфазната повърхностна енергия  $\sigma_{SL}$  в зависимост от изменението на контактният ъгъл  $\theta_{eq}$ , измерен чрез метода на неподвижната капка, в областта на умокряне и попиване  $0^\circ < \theta_{eq} < 90^\circ$ .

Параметър на ефективен плазмено-подпомогнат процес на повърхностно импрегниране:  $D = \sigma_S - \gamma_L > 0$ .

Неефективният плазмено-подпомогнат процес на повърхностно импрегниране има параметър:  $D < 0$  ( $\sigma_S < \gamma_L$ ).

Линията на гранично равновесие (в зелено) разделя двете области при  $\sigma_S = \gamma_L$ :  $D = 0$ .

Параметърът на ефективност е равен на междуфазната повърхностна енергия  $\sigma_{SL}$  при граничния случай:  $D = \sigma_{SL}$  ( $\theta = 0^\circ$ ), mJ/m<sup>2</sup>.

**Изводи:** Отвореното технологично време, което характеризира процеса на стареене на плазмено-активираната дървесна повърхност под действието на въздуха при нормално атмосферно налягане, може да се увеличи при много от видовете дървесина дори до едно денонощие чрез едновременно увеличаване на свободната повърхностна енергия  $\sigma_S$  на дървесината и намаляване на повърхностното напрежение  $\gamma_L$  на импрегниращия разтвор. С това се доказва възможността за реализация и разширяване на приложението на плазмено-подпомогнатия процес на импрегниране чрез изнасянето му извън технологичната поточна линия.

Потвърждава се, че технологичният процес на повърхностно импрегниране с водни разтвори на фосфорни забавители на горенето може да се управлява чрез намаляването на повърхностното напрежение на импрегниращия разтвор с помощта на *анионни мицелобразуващи и силоксанови ПАВ*. Потвърждава се, че дървесната повърхност след термично и механично обработване има предимно *катионен характер*, който се усилва след плазмено-химично предварително активиране. В сила е правилото, че: „*Повърхностното напрежение на импрегниращия разтвор може да се намали в необходимата степен само чрез анионно по характера си ПАВ*“. Изборът на подходящо по химичен състав *ПАВ*, съдържащо фосфор е решение, което в този случай се отразява положително върху огнезащитното действие на фосфорния забавител на горенето. Самостоятелното използване на *силоксанови ПАВ*



не носи положителен ефект, но съвместното им използване с *анионни ПАВ* дава ново ефективно технологично решение, основано върху проявен синергизъм.

След настоящето изследване, на пазара, би могло да се предложи нов технологичен продукт, който изисква максимално просто технологично и техническо решение и който осигурява до 24 часа отворено време. Формулирано и потвърдено е експериментално, ново правило, при спазването на което се осъществява устойчиво ефективен процес на импрегнация: *„Една пореста среда (дърво) може да се импрегнира ефективно, ако параметърът на ефективност  $D$ , т.е. разликата между нейната повърхностна свободна енергия и повърхностното напрежение на импрегниращия разтвор е максимално (или достатъчно) голяма и положителна:  $D = \sigma_S - \gamma_L > 0$ .*

Въз основа на проведеното проучване се препоръчват параметри на управление, които гарантират ефективната реализация на плазмено-подпомогнатата импрегнация. Това правило, може да се разпространи и върху други плазмено-подпомогнати завършващи технологични процеси – лепене, боядисване, печатане, надписване, ламиниране и други, като се използва същата методология на изследване.

Получените резултати позволяват да се формулира система от изследователски подходи, които да се използват успешно за изучаването на плазмено-подпомогнати процеси и в частност този на импрегнация с водни разтвори на фосфор- и азотсъдържащи забавители на горенето.

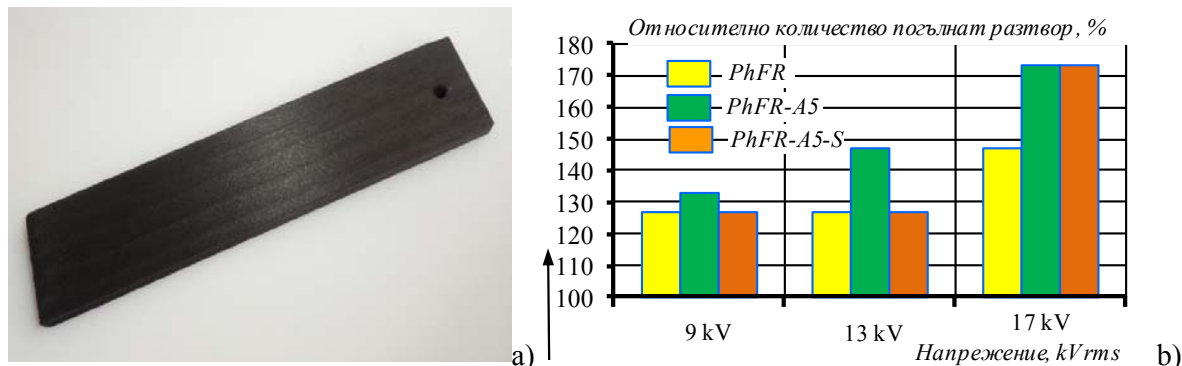
## **ГЛАВА 6. Изследвания върху качеството на огнезащитното въглено покритие**

Забавителите на горене включват множество химични вещества, които се класифицират в три отделни групи: *а)* групата на *неорганичните* забавители на горенето: тази подгрупа включва основно метални оксидхидрати, като алуминиевия и магнезиевия оксидхидрати; използва се макар и по-рядко цинковият борат; *б)* групата на *фосфорните* забавители на горенето: включва органични и неорганични фосфати, фосфонати и фосфинати; включва и червения фосфор; *в)* групата на *азотните* забавители на горенето: включва преди всичко меламина и меламинови производни; често се ползват в комбинация с фосфорни забавители на горенето.

Съгласно *Европейската асоциация на забавителите на горенето* много халогенирани химически вещества, като някои *бромирани забавители на горенето* и *полихлорираните бифенили*, се доказват като устойчиви, и/или токсични за околната среда и за здравето на животни и хора. Днес производството и употребата на бромирани забавители на горенето се ограничава от Европейския съюз, а в САЩ са доброволно премахнати.

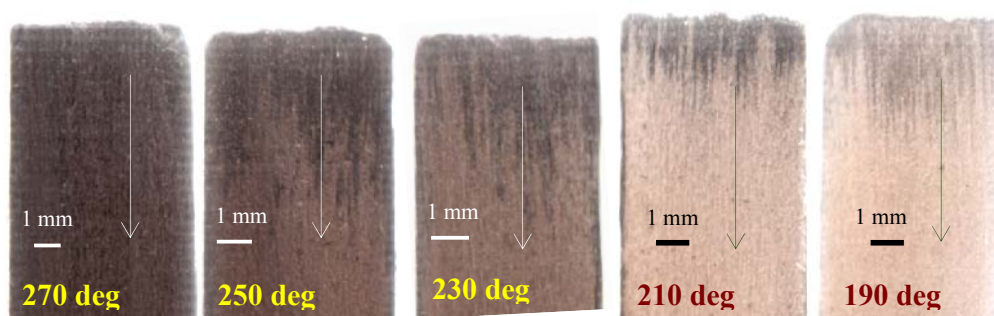
*Фосфорните забавители на горенето* се препоръчват като подходящата алтернатива на бромираните. Фосфорните забавители на горенето се използват повече от 150 години. Отличителна черта на забавителите на горене е

изискването за прозрачност на огнезащитното покритие, за да няма видими следи по повърхността след нанасянето му, които да нарушават по какъвто и да било начин естетичният вид на защитеното изделие или продукт. Това, от своя страна, създава изключителни трудности за експерименталното установяване на дълбочината на проникване на забавителя на горене, дебелината на огнезащитното покритие и неговото качество – цялостност и дефектност.



**Фиг. 6.2.** Общ изглед (а) на пробно тяло от дърво – *Европейски бял бор*, след формирането на завършен защитен въгленов слой. Пробното тяло има размери 150 x 30 x 5 mm. Относителното количество погълнат разтвор (b) на плазмено активирани повърхности, при различни стойности на напрежението на горене на *БЕР-АН*, определено спрямо нормата на повърхностно импрегниране – 0,139 l/m<sup>2</sup> (dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>).

Предложеният подход за определяне на дълбочината на проникване на импрегниращия разтвор се основава на факта, че импрегнирането се извършва с воден разтвор, съдържащ фосфорен забавител на горенето. Характерна за него е термохимична реакция, в температурния интервал от 135 °C до 228 °C, в резултат, на която в обема на покритието се произвежда полимерна форма на *орто-фосфорната киселина*, която овъглява дървесината. Образува се характерния защитен въгленов слой в дълбочина с оцветяване в черно. Дебелината на слоя може да се определи визуално при подходящо избрано увеличение, фиг. 6.2.



**Фиг. 6.3.** Напречно сечение на пробното тяло, на което се вижда структурата на въгленовото защитно покритие, в зависимост от навлизането на импрегниращия разтвор в дълбочина по направление на капиларите (по посока на стрелката) в зависимост от температурата на проявяване от 190 до 270 °C.

Най-пълно и видимо проявяване на овъгляването на дървесината се получава при температури от 230 до 250 °C. Това, което прави впечатление е

неравномерната структура, която следва напълването на капилярите от импрегниращия разтвор - дълбочината на проникване по дължината на капилярите се колебае в много широки граници, **Фиг. 6.3**.

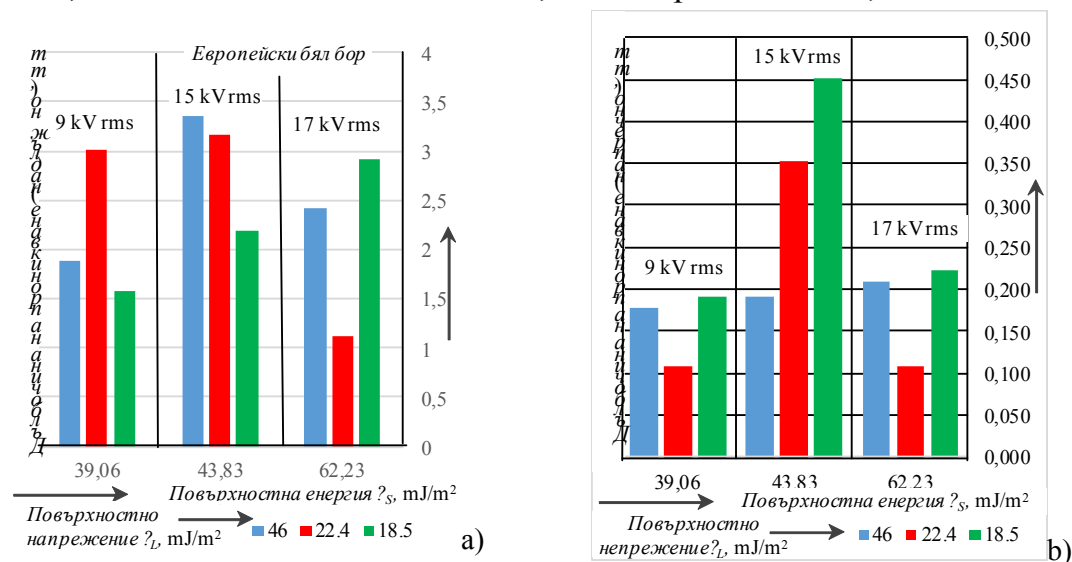
За целите на проведеното изследване, термохимичното „проявяване“ на защитното въглено покритие се провежда при температура 230 °С. Определена е повърхностната свободна енергия на пробите от *Европейски бял бор* и нейните компоненти – полярната  $\sigma_s^p$  и дисперсната  $\sigma_s^d$ . Нарастването на повърхностната свободна енергия на дървесните проби се определя изцяло от нарастването на полярната част от повърхностната енергия.

Може да се направят следните основни обобщения по отношение на дебелината на защитното въглено покритие, **Фиг.6.6**:

а) наблюдават се два различни пътя на проникване на импрегниращия разтвор в дълбочина на дървения материал: *първият*, е по направление на капилярите, т.е. чисто *капилярно проникване* и пренос, а *вторият*, е напречно на направлението на капилярите или през техните стени – *повърхностно проникване*, попиване или дрениране;

б) наблюдава се съществена разликата в дълбочината при двата пътя на проникване в порестата матрица – разликата е почти 10 пъти;

с) плазменото повърхностно активизиране води до получаването на добри резултати, но по различен начин: *капилярното проникване* нараства съществено, като преминава през максимум при 15 kV rms - 3,37 mm; *повърхностното проникване* нараства непрекъснато и плавно с нарастването на напрежението, но значително по-слабо – до 0,21 mm при 17 kV rms;



**Фиг. 6.6.** Дълбочина на проникване на импрегниращия разтвор върху проби от *Европейски бял бор*, след ПХПА в неравновесната плазма на нискочестотен (50 Hz) *БЕР-АН* при различно напрежение и повърхностна импрегнация с разтвори на забавителя на горене *PhFR* с различно повърхностно напрежение, по направление на капилярите (а) и напречно на капилярите (б). Нормата на импрегниране е една и съща за всички пробни тела, участващи в експеримента: обем на импрегниращия разтвор за едно пробно тяло – 1,5 ml (cm³) или норма на импрегниране 0,139 l/m² (dm³/m²).

d) плазмено-подпомогнатото импрегниране с коригирания разтвор (*PhFR-A5*) дава положителен резултат: *капилярното и повърхностното проникване* нарастват, като преминават през максимум при 15 kV rms;

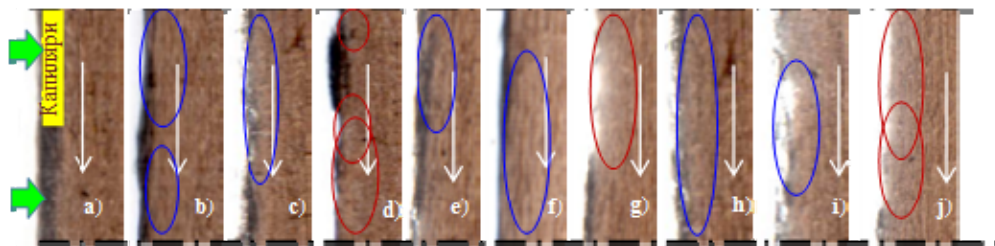
e) плазмено-подпомогнатото импрегниране с коригирания разтвор *PhFR-A5-S* дава положителен резултат: *капилярното проникване* нараства заедно с нарастването на напрежението на *БЕР-АН*, като достига 2,92 mm при 17 kV rms, докато *повърхностното проникване* нараства с нарастването на напрежението, като преминава през максимум 0,45 mm при 15 kV rms – това е и най-голямата достигната дебелина на защитното въгленоно покритие;

f) определяща за потискането на пламъчното горене е критичната дебелина на защитното въгленоно покритие, т.е. определящо се явява *повърхностното проникване* на импрегниращия разтвор, фиг. 6.6b;

g) полярната част на повърхностната свободна енергия, след плазмено повърхностно активиране, надвишава, макар и с малко, дисперсната част на повърхностната свободна енергия:  $\sigma_s^p > \sigma_s^d$ ; по-голямата полярност на повърхността, при напрежение 17 kV rms, обаче, не води до по-добър резултат, **Фиг. 6.6b**.

Потвърждава се предположението, че в общия случай не става дума за „капилярно“ импрегниране, тъй като защитното покритие по двете големи по площ страни на пробното тяло не се образува в резултат на капилярен процес на проникване на импрегниращия разтвор. Основната част от покритието се изгражда чрез проникване на разтвора, напречно на съществуващата ориентирана структура от капиляри, или по-точно през капилярната стена. Това налага терминът „капилярно импрегниране“ да се замени с термина „повърхностно импрегниране“, който по-точно отразява формирането на основната част от изучаваното защитно покритие.

На **Фиг. 6.9** са показани множество повърхностни дефекти и нецялостности, характерни за повърхностното импрегниране на контролните пробни тела. Получените резултати и проведените анализи позволяват да се твърди, че не дебелината на въгленоно покритие, а неговото качество, определено от повърхностните дефекти и нецялостности, определя степента на огнезащита на дървения материал.



**Фиг. 6.9.** Характерни повърхностни дефекти (оградени със синьо) и нецялостности (оградени с червено) при импрегниране на контролна проба (без плазмено повърхностно активиране) от *Европейски бял бор* с базовия огнезащитен разтвор *PhFR*. Характерните дефекти се свързват с области на неравномерно (*b, e*), поресто (*c, h, i*), по-тънко или удебелено покритие (*f*), докато нецялостностите са области, в които покритието се прекъсва (*d, g, j*), т.е. там повърхността не е защитена.

Разработената визуализация на проникването на защитните разтвори, в дълбочина надлъжно и напречно на капилярната структура, позволява да се въведат количествени и качествени показатели, които не само да служат за изучаване ефекта от плазмено-химичното повърхностно активиране, но и за контрол и управление на качеството на функционалното покритие.

### **Изводи:**

Формулирана и експериментално е потвърдена представата за т.нар. „капилярно“ импрегниране и за структурата на полученото чрез него огнезащитно въгленово покритие. В общия случай доминира проникването на импрегниращия разтвор по направление, напречно на капилярите на дървесината. Голямата част от повърхността поема импрегниращия разтвор през капилярната стена, което налага да се говори не за капилярно, а за повърхностно импрегниране.

Използваният оригинален метод на визуализация, чрез термохимична трансформация на фосфорния забавител на горенето, позволява прякото наблюдение на образувания се защитен въгленов слой. Чрез този метод се доказва, че съществуват две области на защитното покритие, които имат различна дебелина: *първата*, с голяма дебелина, достигаща до 3,5 mm, образувана чрез *капилярна импрегнация* на порестата среда; *втората*, с малка дебелина, достигаща до 0,45 mm, образувана чрез *повърхностна импрегнация*, която се осъществява през стените на капилярите.

Важен, експериментално потвърден, факт е, че *„не дебелината на защитното въгленово покритие е определяща за огнезащитата на горимия материал, а неговата непрекъснатост и цялостност, т.е. отсъствието на дефекти в изграждането на защитния слой“*. Показано е, че използването на плазмено-подпомогната импрегнация, с коригиран с *анионен ПАВ* разтвор, действително увеличава повече от 4 пъти дебелината на защитното покритие - до 0,45 mm, но въпреки това тя остава твърде далеч от дебелината на покритието в челната част (по направление на капилярите) на дървеното изделие, която достига до 3,5 mm.

Създадената нова методика на изучаване и прогнозиране на ефективността на плазмено-подпомогнатия процес може успешно да се приложи към изучаването на други плазмено-подпомогнати технологии.

## **НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ И ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ**

Дисертационният труд съдържа научни и научно-приложни резултати, които представляват оригинален принос в областта на плазмените технологии, и по-точно в областта на изучаване на плазмено-подпомогнатите технологични процеси.

*Разработена е технология* на плазмено-подпомогната повърхностна импрегнация с отворено време от 2 до 24 часа, което позволява приложението „вън от технологичната линия“ или „на място“ и повишава ефективността на огнезащита на готови дървени конструкции и изделия.

Разработена е *микроразядна плазмено-подпомогната технология* на импрегниране с предварително плазмено третиране на дървесната повърхност с нискочестотен (50 Hz) диелектричен бариерен електрически разряд в плазмен генератор с асиметрична правоъгълна плоско-паралелна двуелектродна система при напрежения над 12 kV rms.

*Експериментално е потвърдено* правилото „че една пореста среда (дърво) може да се импрегнира ефективно, ако разликата между нейната свободна повърхностната енергия (измерена след два часа) и повърхностното напрежение на импрегниращия разтвор е положителна и достатъчно голяма“.

Потвърдено е, че повърхността на изследваната дървесина е с *доминираща катионна активност*, която се усилва след предварително плазмено третиране. Това налага използване на *анионни ПАВ* за неутрализиране на електрическия заряд. Доказано е, че съвместното прилагане на анионно и силоксаново *ПАВ* има *синергичен ефект* и гарантира най-добра огнезащита при отворено време до 24 часа.

Доказано е, че при импрегниране на дърво при нормално атмосферно налягане и стайна температура, по-голяма част от повърхността поема импрегниращия разтвор *напречно на капилярите през клетъчната стена* и този процес е определящ за качеството и степента на огнезащитата. Експериментално е показано, че не дебелината, а *непрекъснатостта и целостта* на защитното въгленово покритие са критични при огнезащитата на дърво.

Създаден е *обобщен технологичен модел* на процеса на плазмено-подпомогнато импрегниране на дърво с водни разтвори на фосфор съдържащ забавител на горене и нова методология за изучаване ефективността на този процес.

Изградена е *нова методология* за експериментално изследване на процеса на плазмено-подпомогнато импрегниране за огнезащита на горими порести материали с водни разтвори на фосфор- и азотсъдържащи забавители на горене, която отразява възможностите за организация и управление на технологичния процес.

## СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

AC-1. P. Dineff, D. Gospodinova, and I. Ivanov, *Efficiency processing parameter for plasma aided surface impregnation: III. Plasma surface activation*, XIX-th International Symposium on Electrical Apparatus and Technologies - SIELA 2016, May 29 - June 01, **2016**, Bourgas, Bulgaria.

AC-2. P. Dineff, D. Gospodinova, and I. Ivanov, *Efficiency processing parameter for plasma aided surface impregnation: II. Interfacial energy, adhesion tension and capillary pressure*, XIX-th International Symposium on Electrical Apparatus and Technologies - SIELA 2016, May 29 - June 01, **2016**, Bourgas, Bulgaria.

AC-3. P. Dineff, D. Gospodinova, and I. Ivanov, *Study on processing efficiency of plasma-aided capillary impregnation of porous media through a penetration-spreading parameter*, X-th International Conference on Advanced Manufacturing Technologies “AMT § AMO”, June 26÷29, **2016**, Sozopol, Bulgaria. Proceedings, pp. , ISSN 1313-4264 .

AC-4. **Ivanov I.**, D. Gospodinova, P. Dineff, *Phosphorous flame retardants as tools to study plasma-aided surface impregnation of wood*, Proceedings of Technical University of Sofia, Volume 65, Book 2, **2015**, pp. 97÷106; ISSN 1311-0829.

AC-5. **Ivanov I.**, D. Gospodinova, P. Dineff, *Investigation on plasma-aided surface finishing of European White Pine (Pinus Sylvestris) by XPS-analysis*, XIV International Conference on Electrical Machines, Drives and Power Systems – ELMA 2015, Varna, October 01÷03, **2015**, Proceedings, pp 253÷260; ISSN 1313-4965.

AC-6. **Ivanov I.**, P. Dineff, D. Gospodinova, *Capillary penetration (spreading and wicking) mechanisms in plasma-aided surface finishing processes*, XII. International Congress “Machines, Technologies, Materials’15”, Varna, September 16÷19, **2015**, International journal MTM, Issue 1, **2016**, , pp. 53÷56; ISSN 1313-0226.

AC-7. **Ivanov I.**, P. Dineff, *Plasma-aided surface finishing for flame retardation of wood through the use of surfactants*, XII. International Congress “Machines, Technologies, Materials’15”, Varna, September 16÷19, **2015**, International journal MTM, Issue 1, **2016**, , pp. 49÷52; ISSN 1313-0226.

AC-8. Dineff P., **I. Ivanov**, D. Gospodinova, *Plasma-Aided Capillary Impregnation for Flame retardancy of Wood. I. Surfactants-assisted capillary impregnation*, Proceedings of Technical VII-th Scientific Conference "EF 2013", Sosopol, Bulgaria, 17÷20 September, **2013**; University of Sofia, Volume 64, Book 4, **2014**, pp. 77÷86; ISSN 1311-0829.

AC-9. Dineff P., **I. Ivanov**, D. Gospodinova, *Plasma-Aided Capillary Impregnation for Flame retardancy of Wood. II. Silicone Surface-Active Agent Effect*, VII-th Scientific Conference "EF 2013", Sosopol, Bulgaria, 17÷20 September, **2013**; Proceedings of Technical University of Sofia, Volume 64, Book 4, **2014**, pp. 87÷96; ISSN 1311-0829.

AC-10. **Ivanov I.**, D. Gospodinova, P. Dineff, L. Veleva, *Plasma Surface Technology Promoting Capillary Impregnation of Wood: XPS Analysis of Different Plasma Pre-Treated Wood Surfaces*, XI. International Congress “Machines, Technologies, Materials’14”, Varna, 17÷20 September, 2014, International journal MTM, Issue 11, **2014**, pp. 7÷11; ISSN 1313-0226; Scientific Proceedings of the Scientific-technical union of Mechanical Engineering, vol. 12/161, pp. 104÷108; ISSN 1310-3946.

AC-11. **Ivanov I.**, D. Gospodinova, P. Dineff, L. Veleva, *Wood surface energy determined by sessile drop technique as quality parameter of plasma-chemical modified wood surfaces*, VIII International Science Conference for young researchers, Varna, 15÷16 September, **2014**, Technical Science and Industrial Management Proceedings, Volume 1, pp. 79÷82; ISSN 1310-3946.

AC-12. Gospodinova, D., **I. Ivanov**, P. Dineff, L. Veleva, *Investigation on dielectric barrier discharge surface functionalization by XPS-analysis*, X. International Congress “Machines, Technologies, Materials’13”, Varna, 18÷20 September, **2013**, International journal MTM, Issue 11, **2013**, pp. 33÷36; ISSN 1313-0226.

AC-13. Gospodinova, D., **I. Ivanov**, P. Dineff, L. Veleva, *Plasma-aided flame retardation of mahogany Caoba (Swietenia macrophylla) wood*, X. International Congress “Machines, Technologies, Materials’13”, Varna, 18÷20 September, **2013**, International journal MTM, Issue 10, **2013**, pp. 3÷6; ISSN 1313-0226; Scientific Proceedings of the Scientific-technical union of Mechanical Engineering, Vol. 10, 147, **2013**, pp. 64÷67; ISSN 1310-3946.

AC-14. Gospodinova, D., **I. Ivanov**, P. Dineff, L. Veleva. *Investigation on plasma-aided flame retardation of mexican white cedar (Cupressus lusitanica) wood by thermal analysis*. Electrotechnical Review (Przegląd Elektrotechniczny), SIGMA-NOT Publishing House, **2013**, 2a, 52, pp. 242÷246; Proceedings of Technical University - Sofia, **2013**, Vol.: 63, Issue 3, pp. 115÷124; ISSN: 1311-0829; V-th Scientific Conference "EF 2013", September 02÷05, Sosopol, Bulgaria, **2013**.

AC-15. Gospodinova, D., **I. Ivanov**, P. Dineff, L. Veleva, and A. Gutierrez. *Plasma Aided Flame Retardation of Tzalam Wood (Lysiloma Bahamensis)*. Part I and II. Proceedings of the Technical University of Sofia, Vol. 62, Issue 4, **2012**, pp. 103÷122; ISSN 1311-0829; Proceedings of IV-th Scientific Conference "EF 2012", **2012**, Vol.: 2, pp. 368÷387; IV-th Scientific Conference "EF 2012", September 28÷October 01, Sosopol, Bulgaria, **2012**.

### *Summary*

## **PLASMA – AIDED CAPILARY IMPREGNATION**

*MSc. Eng. Ivaylo Georgiev Ivanov*

The plasma-aided technology of capillary impregnation with water solutions of phosphor- and nitrogen-containing flame retardants is an original technology which uses the plasma-chemical surface pre-treatment by *Dielectric barrier discharge* at atmospheric pressure and room temperature in order to activate the surface of the examined material.

The current investigation focuses on investigating the plasma-aided surface (capillary) impregnation for flame retardation of wood by using water solutions of phosphor- and nitrogen-containing flame retardants. The correlation rule between the increased free surface energy, after plasma-chemical pre-activation of the wood surface, and the reduced surface tension of the impregnating solution, have been taken into account. Required adjustments of the surfactants' test solutions have been made in order to provide a qualitative fireproof coating and the necessary open time which would allow to extend the application of the technology outside the process line according to the simplicity rule of the technological choice.

The main object of this study is the plasma-aided impregnation of wood, samples of which have undergone thermal and mechanical processing and manifest its chemical inactivity. The impregnation of wooden samples happens through a surface that is chemically uneven, rough, porous, and hygroscopic.

Accredited experimental laboratory testing has been conducted and the following well known analytical methods have been used: ✧ Thermal analysis methods; ✧ X-ray photoelectron spectroscopy for chemical analysis of surfaces; ✧ Sessile drop method to determine the contact angle of wetting, the surface free energy and polarity of the surface; ✧ Pendant drop method for obtaining values of the surface tension of the impregnating solution. The received results have been used formulate efficiency criteria of successful and effective plasma-aided surface impregnation with flame retardants which significantly improves the flame retardancy of the tested wood samples. Some efficiency rules have been also formulated and the main results are presented in the corresponding figures and tables in the main text of the dissertation.