

УДК 677.494:621.793

**АКТИВИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ
ТЕКСТИЛЬНЫХ ВОЛОКОН В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ****Гришанова И. А., Мигачева О. С.**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», РФ, г. Казань

Рассмотрен процесс активизации высокомодульных мультифиламентных полиэтиленовых волокон с целью получения композиционных материалов (КМ) на их основе. Экспериментально установлено, что при обработке волокон неравновесной низкотемпературной плазмой пониженного давления происходит изменение физического поверхностного состояния, их капиллярности и, как следствие, повышение адгезионной прочности на границе раздела фаз КМ, при этом максимальная нагрузка, которую выдерживает КМ, возрастает в 2-2,5 раза.

Ключевые слова: полимер, волокно, полиэтилен, поверхность, структура, модифицирование, плазма, капиллярность, адгезия, композит, прочность

В современной действительности наблюдается стремительный рост получения полимерных волокнистых композиционных материалов [1, 2]. В качестве армирующего компонента, как правило, используются синтетические высокомодульные волокна с высокими показателями механических свойств. Самыми перспективными среди них являются высокомодульные полиолефиновые, в частности, мультифиламентные высокомодульные полиэтиленовые (СВМПЭ) волокна. Композиционные материалы на основе СВМПЭ волокон заменяют на практике «тяжелые» металлы на легкий дешевый полимер с заданными механическими характеристиками.

В России к настоящему моменту производится около 200 кг нитей, в то время как Голландия уже в 2003 году производила 3800 т в год, что свидетельствует о высокой эффективности использования СВМПЭ в разных отраслях промышленности [1].

Долговечность эксплуатации КМ во многом определяется адгезионной прочностью между полимерной матрицей и армирующим волокном. Низкая поверхностная энергия полиэтилена является его «слабым местом». Теоретические и экспериментальные исследования получения КМ свидетельствуют о необходимости активации поверхности волокна для получения качественного соединения [3, 4]. Наиболее простым и широко используемым является метод физического модифицирования, в частности, высокочастотный емкостной разряд пониженного давления, который по сравнению с традиционными химико-технологическими процессами является экологически чистым и

менее энергоемким. [5]. В месте с тем существующие экспериментальные исследования выполнены только на отдельных марках волокон, на различных установках, в разных режимах и трудно поддаются обобщению.

Постановка задания

Цель работы – исследование влияния плазмообразующей среды и параметров обработки высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления на физические свойства высокомолекулярных полиэтиленовых волокон и получение на их основе КМ с повышенной адгезионной прочностью.

Объект и методы исследования

Объектами исследования являлись мультифиламентные высокомолекулярные полиэтиленовые волокна марки D 800 (Китай) с молекулярной массой $1,5 \cdot 10^6$ г/моль (сверхвысокомолекулярная масса данного полимера определяет его комплекс уникальных физико-механических свойств).

С целью функционализации поверхности волокон использован метод обработки в потоке ВЧЕ-разряда пониженного давления. Обработка волокон проводилась на плазменной установке, состоящей из стандартных блоков и элементов, включающих генератор, высокочастотные емкостные электроды, вакуумную систему, систему подачи плазмообразующего газа и диагностической аппаратуры.

Капиллярность волокон оценивалась по высоте подъема жидкости по ГОСТ 29104.11-91. Исследования проводились при определенной относительной влажности воздуха, равной 65 %.

Для морфологического исследования состояния поверхности волокон использовались микроскопические методы анализа (микроскопы РЭМ 100 У 184-Э-12 и сканирующий зондовый микроскоп MultiMode V фирмы Veeco).

Прочность соединения мультифиламентных полиэтиленовых волокон с материалом матрицы оценивали методом wet-pull-out («to wet»-смачивать), который позволяет совместить оценку характера взаимодействия матрицы с волокном при условии его смачивания материалом матрицы с одновременным измерением прочности полученного соединения [6].

Результаты исследования и их обсуждения

Исходные волокна марки D 800 состоят из 210-250 филаментов. Диаметр филамента колеблется в пределах 17-21 мкм. Подобный разброс значений диаметра

связан с технологией гель-формования волокон. Микрофотографии волокон до и после модификации в ВЧЕ разряде пониженного давления представлены на рис. 1.

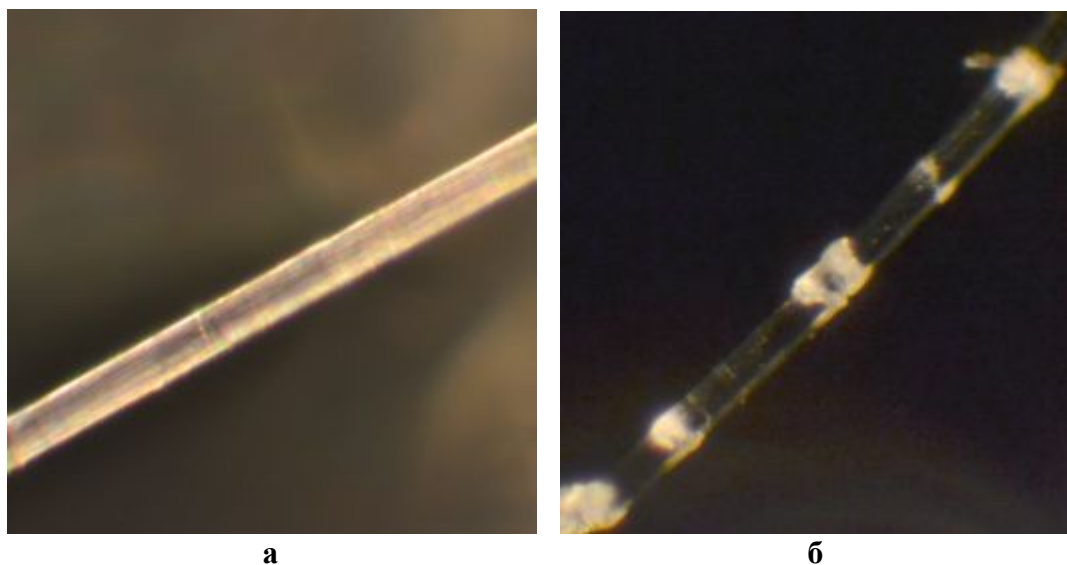


Рис. 1. Поверхность участков исходных (а) и модифицированных (б) образцов в среде аргона ($\times 125$)

Представленные данные свидетельствуют, что при воздействии плазмы на поверхность волокна наблюдается изменение структуры (появление утолщений по длине волокна типа «шиш-кебаб»). Изменения поверхностной структуры полиэтилена, вероятно, связаны с конформационными и фазовыми превращениями в макромолекулах полимера в результате энергетического воздействия активных частиц плазмы на аморфно-кристаллическую структуру исходного образца.

Морфологическое состояние поверхности филаментов СВМПЭ волокон в исходном состоянии и после воздействия плазмы (рис. 2), иллюстрирует, что в результате воздействия плазмы наблюдается увеличение шероховатости за счет процесса травления и изменяется ее площадь.

Для оценки значений физико-механических параметров мультифиламентных волокон находилось распределение значений массы на определенной длине волокна. С этой целью с применением методов статистической обработки были обработаны результаты значений массы 101 образца («Statistica 6»). Функция распределения образцов по массе в исходном и модифицированном состоянии (параметры обработки: $U = 2,5$ кВ, $I = 0,5$ А; $t = 180$ с) оценивалась на основании исследования 101 образца определенной длины (рис. 3).

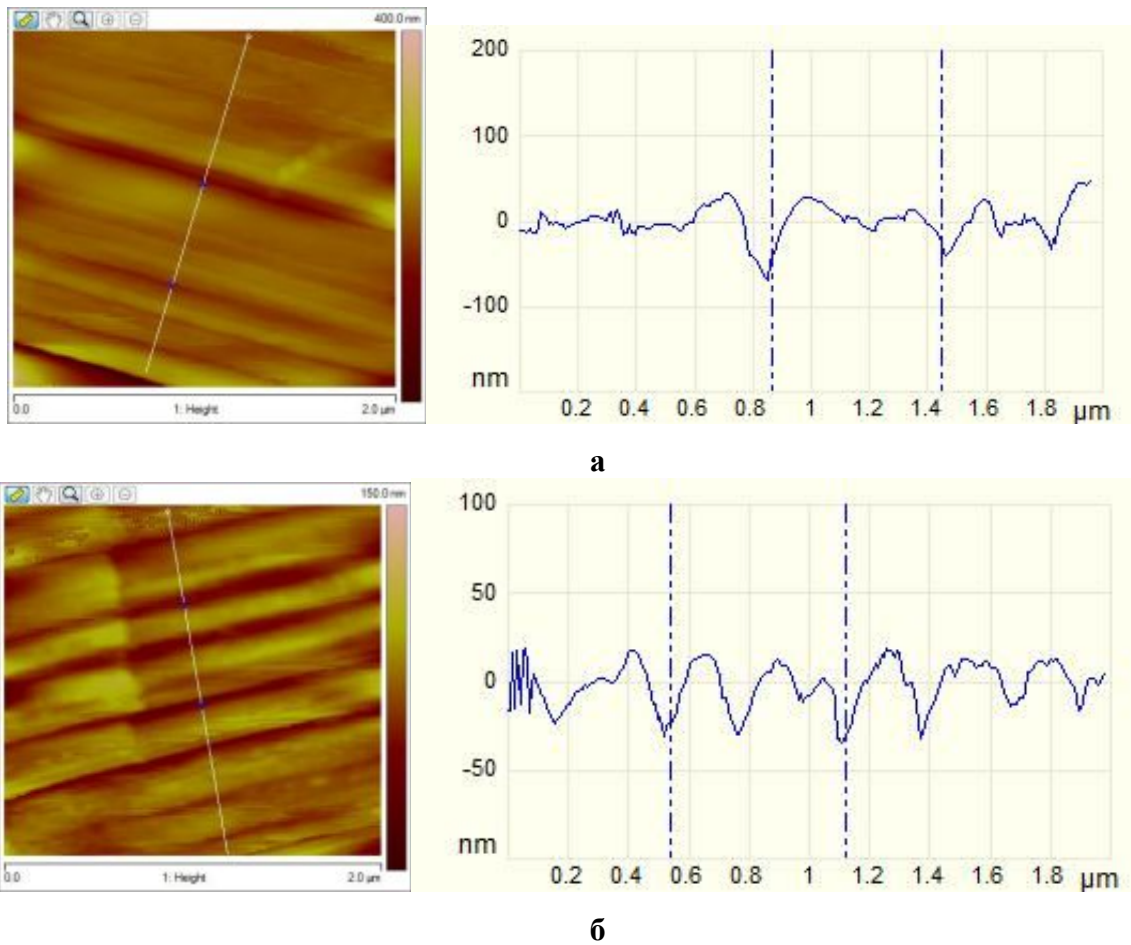


Рис.2 . АСМ изображения морфологии поверхности СВМПЭ филаментов до (а) и после (б) обработки в ВЧЕ-разряде

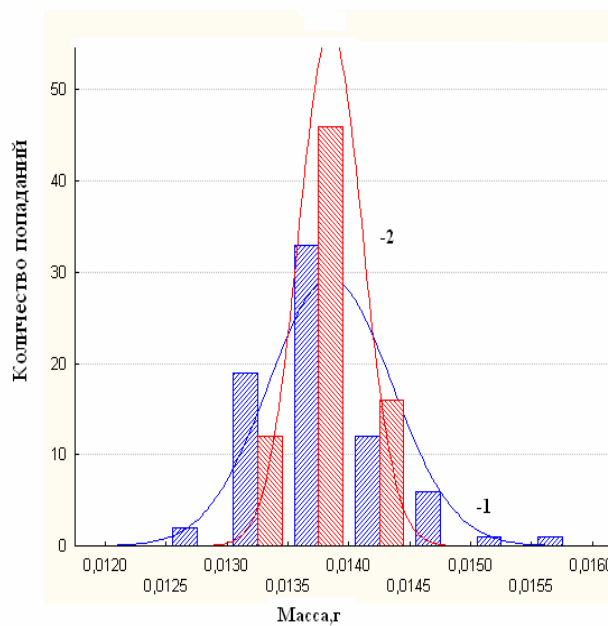


Рис. 3. Функция распределения значений массы волокна до (1) и после (2) обработки ($I = 0,5 \text{ А}; U = 2,5 \text{ кВ}; t = 180 \text{ с}$) на определенной длине

Значительная неоднородность распределения исходных образцов по массе можно отнести за счет неравномерности процессов термоориентационного вытягивания при получении волокон. После обработки в плазме наблюдается сокращение значений разброса по массе, причем изменение дисперсности зависит от параметров обработки (при параметрах обработки $I = 0,5$ А; $U = 4,5$ кВ; $t = 180$ с значение дисперсности колеблется в пределах 0,0125-0,0146 г, при параметрах $I = 0,65$ А; $U = 4,5$ кВ; $t = 180$ с – в пределах 0,0128-0,0144 г).

Значения капиллярности волокон в среде плазмообразующего газа – аргон при варьировании входных параметров ВЧЕ разряда изменяются в пределах $H = 76$ -112 мм. Уравнение регрессии второго порядка, описывающее соотношение между капиллярностью, силой тока и напряжением на аноде представлено ниже:

$$H = 22,24 - 65,64I - 2,05U + 68,15I^2 + 0,19U^2 + 0,833I*U$$

Пропитка СВМПЭ волокна в исходном состоянии и после активации поверхности матрицей (ЭД-20) осуществлялась на воздухе, при этом величина заделки в матрицу оставалась постоянной. Полагали, что разрушающая сила увеличивается после активации, в следствии как улучшения пропитки волокна матрицей, так и за счет активирования физико-химического взаимодействия между компонентами на границе раздела фаз. Кривые зависимости адгезионной прочности КМ на основе исходного и модифицированного волокон (рис. 4), свидетельствуют об увеличении адгезионной прочности композита в 2-2,5 раза на основе предварительно обработанных волокон.

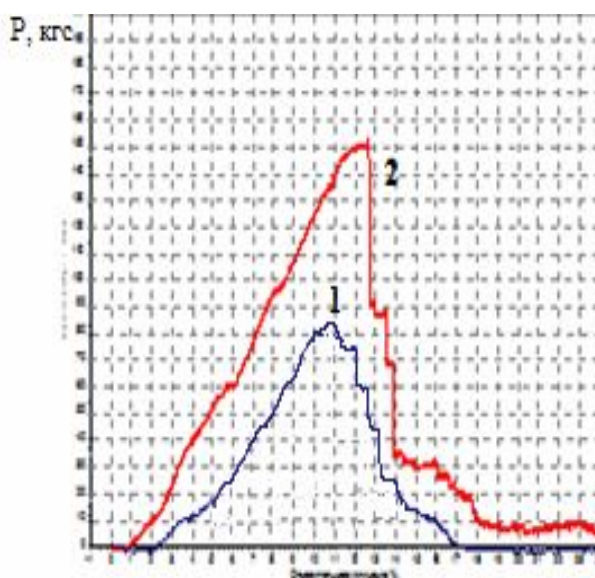


Рис. 4. Значение нагрузки, необходимой для выдергивания волокна из матрицы:
1- исходное волокно; 2-активированное волокно

Аналогичная картина наблюдается на рис. 5: исходный образец после выдергивания имеет вид распушенной кисточки, а участок выдернутого активированного волокна представляет собой монолитную кисть с поверхностью из матрицы. Эти данные подтверждают различный характер разрушения: адгезионный – для исходного образца и смешанный – для активированного волокна.

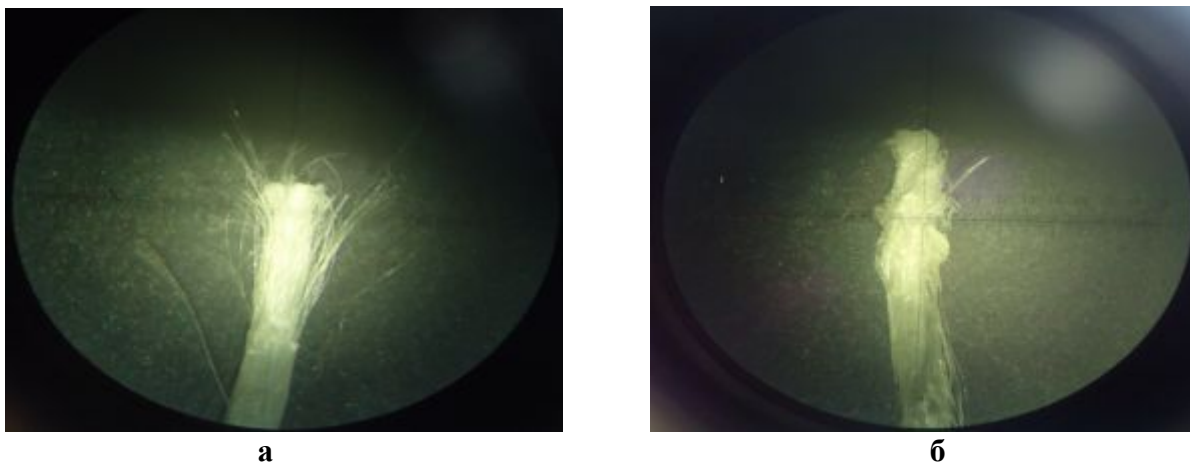


Рис. 5. Микрофотография участков волокна выдернутых из матрицы исходных (а) и модифицированных (б) в плазме волокон марки D 800

Выводы

В результате проведенных исследований: охарактеризован объект исследования и его морфологическое поверхностное состояние до и после активации в плазме; подтверждено, что перспективным способом активации и модификации высокомодульных полиолефиновых волокон является ВЧЕ плазменная обработка, которая изменяет лишь поверхностную структуру полимера как за счет травления поверхности, так и разрыва связи в главной цепи макромолекулы и образование радикалов с последующим окислением их на воздухе; получено уравнение регрессии второго порядка, позволяет оптимизировать процесс плазменной активации СВМПЭ волокон в среде аргона, в зависимости от поставленных задач; установлено, что контактная прочность матрицы с активированным плазмой СВМПЭ волокном возрастает в 2-2,5 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мантуров Д. Рынок композиционных материалов к 2020 году может вырасти в 10 раз / Д. Мантуров / «РТ – Композит», 2012 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.org.ru/2012/09/18/materiali.html>

2. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. – С.-Петербург: Изд-во НОТ, 2010. – 822 с.
3. Сергеева Е.А. Влияние плазмы ВЧЕ разряда на физико-механические свойства волокон и композиционных материалов / Е.А. Сергеева, И.А. Гришанова, И.Ш. Абдуллин / Вестник казанского технологического университета. – 2010. – №7. – С. 109-113.
4. Влияние природы и состава плазмообразующей среды на физико-механические свойства высокомодульных полиэтиленовых волокон / И.А. Гришанова, Е.А. Сергеева, С.В. Илюшина, М.Ф. Шаехов / Вестник казанского технологического университета. – 2010. – № 10. – С. 109-113.
5. Абдуллина В.Х. Регулирование свойств полиолефиновых волокон и нитей низкотемпературной плазмой пониженного давления: автореф. дис. на соискание степени канд. тех. наук: спец. 05.19.01 «Материаловедение в текстильной и легкой промышленности» / В.Х. Абдуллина. – Казань, 2009. – 18 с.
6. Исследование адгезионной способности волокон, обработанных плазмой ВЧ-разряда / Сергеева Е.А., Абдуллин И.Ш., Корнеева Н.В. [и др.] / Вестник казанского технологического университета. – 2009. – № 1. – С. 27-32.

Гришанова І. А., Мігачева О. С.

Активізація поверхневих властивостей полімерних текстильних волокон у високочастотному газовому розряді

Розглянуто процес активізації високомодульних мультифіламентних поліетиленових волокон з метою одержання композиційних матеріалів (КМ) на їх основі. Експериментально встановлено, що при обробці волокон не рівноважною низькотемпературною плазмою зниженого тиску відбувається зміна фізичного поверхневого стану, їх капілярності і, як наслідок, підвищення адгезійної міцності на межі розділу фаз КМ, при цьому максимальне навантаження, яку витримує КМ, зростає в 2-2,5 рази .

Ключові слова: полімер, волокно, поліетилен, поверхня, структура, модифікування, плазма, капілярність, адгезія, композит, міцність

Grishanova I. A., Migacheva O. S.

Increased surface properties of polymer textile fibers in the high-frequency discharge

The process of activation of high-modulus polyethylene multifilament fibers to produce composite materials (CM) based on them. It was established experimentally that in the no equilibrium low-temperature plasma treatment the pressure is reduced the physical change of the surface state of the capillary and, as a consequence, increase the adhesion strength at the interface KM, the maximum load that can withstand CM increases 2-2,5.

Keywords: *polymer fiber, polyethylene, surface, structure, modification, plasma, capillarity, adhesion, composite, strength*