

Е. А. Сергеева, Ю. А. Букина, И. П. Ершов

ГИДРОФИЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТКАНЕЙ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОМОЩЬЮ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

Ключевые слова: Гидрофилизация, поверхность, свойство, волокно, сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), плазменная обработка.

Для установления влияния плазменной обработки на поверхностные свойства СВМПЭ волокна исследовали капиллярность волокон, а также смачиваемость волокна эпоксидной матрицей и капиллярное поднятие материала матрицы по волокну. В результате моделирования влияния параметров плазменной обработки на поверхностные свойства волокон и тканей из СВМПЭ был установлен наиболее оптимальный режим обработки, способствующий максимальной активации поверхности, что необходимо для улучшения физико-химического взаимодействия между волокном (или тканью) и полимерными матрицами при создании сверхлегких высокопрочных композиционных материалов.

Keywords: Hydrophilization, surface, property, fiber, ultra high molecular polyethylene(UHMPE), plasma treatment.

To establish the effect of plasma treatment on the surface properties of UHMPE fibers studied capillary fibers and epoxy matrix fiber wetting and capillary rise of the matrix material in the fiber. As a result, Modeling of plasma treatment on the surface properties of fibers and fabrics of UHMWPE was set the optimal treatment regimen to maximizing surface activation that is necessary to improve the physical and chemical interaction between the fiber (or fabric) and the polymer matrix to create ultra-light high-strength composite materials.

В настоящее время синтетические волокна, нити и ткани на их основе, находят все более широкое применение в производствах текстильной и легкой промышленности. При этом актуальной является не столько разработка новых видов волокон и нитей, сколько модификация существующих, с целью придания им заданных свойств.

В производствах синтетических волокон и нитей необходимым остается улучшение их физико-механических свойств, снижение обрывности в процессе ткачества и производство конкурентоспособной продукции, как по цене, так и по качеству. Также, большинство синтетических волокон, нитей и тканей отличаются гидрофобностью поверхности, что затрудняет пропитку красителями, модифицирующими растворами и полимерными связующими, например, при получении композиционных материалов (КМ). Следовательно, возникает потребность в активации поверхности волокон, нитей и тканей, улучшении их капиллярности и смачиваемости.

Известные методы химической и физической модификации синтетических волокон и нитей требуют усложнения технологии получения волокнообразующих полимеров и самих волокон и нитей. Это приводит к увеличению времени технологических процессов, повышению расхода химических веществ, что, как правило, в условиях многотоннажных производств, приводит к сложным экологическим проблемам. В качестве альтернативы традиционным методам модификации волокнистых материалов особую значимость приобретают плазменные методы обработки, представляющие собой воздействие на материалы плазмы газовых разрядов. Они позволяют направленно изменять структуру волокнообразующего полимера с целью изменения физико-механических, поверхностных и эксплуатационных свойств волокон.

Плазма высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда обладает следующими преимуществами: эф-

фективно и устойчиво изменяет поверхностные свойства образца, не ухудшает объемных (в том числе физико-механических) характеристик, не нагревает материал до температуры, вызывающей его расплавление или деструкцию. Изменяя параметры разряда и вид плазмообразующего газа можно управлять составом химически активных частиц и, следовательно, характером воздействия ВЧЕ разряда на волокно [1].

В связи с актуальностью данного направления авторами работы были проведены исследования по установлению влияния плазменной обработки на поверхностные свойства СВМПЭ волокон. Обработка образцов ткани осуществлялась на экспериментальной ВЧЕ плазменной установке, описанной в работе [2].

Результат воздействия ВЧЕ разряда на поверхностные свойства образцов волокон и тканей из СВМПЭ оценивался с помощью метода определения капиллярности в соответствии с ГОСТ 3816-81 «Определение капиллярности», кроме того, определялось время растекания капли по поверхности образцов.

В ходе исследования была проведена оптимизация параметров эксперимента по исследованию капиллярности ткани на основе волокон из СВМПЭ методом центрального композиционного ротатабельного планирования (ЦКРП). Результаты исследований и измерений обрабатывались с применением методов статистической обработки экспериментальных данных с помощью программы «Statistica 6.0». Погрешность результатов оценивали при доверительной вероятности 0,95.

Для построения двухфакторной модели экспериментально выявлена зависимость значений капиллярности от режимов ВЧЕ-обработки ткани из волокна SK-75 марки Дунеема (DSM, Голландия) (табл. 1).

Согласно таблице 1, в результате обработки ткани из волокна SK-75 в потоке ВЧЕ-разряда пони-

женного давления высота подъема жидкости по капиллярам увеличивается от 0,0 до 14,2 – 27,4 см.

Таблица 1 - Влияние потока плазмы ВЧЕ – разряда пониженного давления на капиллярность ткани из волокна SK 75 ($\tau=180$ с; $P=26,6$ Па; $G_{Ar}=0,04$ г/с)

Параметры обработки		Значение капиллярности, h , см
J_a , А	U_a , кВ	
0,30	3,0	20,5
0,70	3,0	19,6
0,30	6,0	25,5
0,70	6,0	27,4
0,22	4,5	19,8
0,78	4,5	23,1
0,50	2,4	20,0
0,50	6,6	26,3
0,50	4,5	14,2
0,50	4,5	15,5
0,50	4,5	15,6
0,50	4,5	15,0
0,50	4,5	14,8
Образец без плазменной обработки		0,0

На основе проведенной математической обработки получено уравнение регрессии второго порядка, которое описывает отношение между капиллярностью h и двумя исследуемыми факторами (J_a и U_a):

$$h = 71,30 - 94,16 \times J_a - 16,77 \times U_a + 87,21 \times J_a^2 + 1,93 \times U_a^2 + 2,33 \times J_a \times U_a$$

Из уравнения видно, коэффициенты b_1 и b_2 отрицательны ($b_1 = -94,16$, $b_2 = -16,77$) следовательно, были выбраны завышенные значения факторов. Их снижение должно привести к улучшению результата.

Поверхность отклика и контуры поверхности отклика на плоскости представлены на рисунках 1 и 2 соответственно.

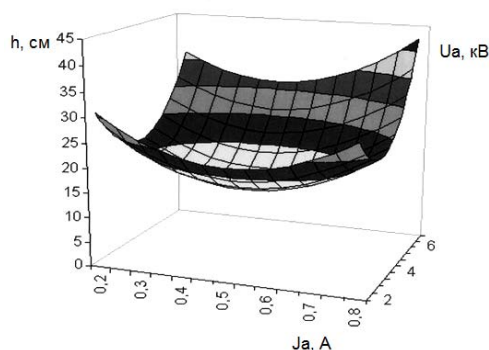


Рис. 1 - Поверхность отклика на плоскости при постоянном значении $\tau=180$ с (ткань из волокна SK 75)

Полученная модель позволяет также предсказывать капиллярность ткани при любых значениях параметров неравновесной низкотемпературной плазменной (ННТП) обработки внутри заданных диапазонов. Полученный контур поверхности отклика (рис. 1) на изменение входных параметров (напряжения и силы тока на аноде) позволяет выбирать область модифи-

кации, где достигаются требуемые показатели капиллярности.

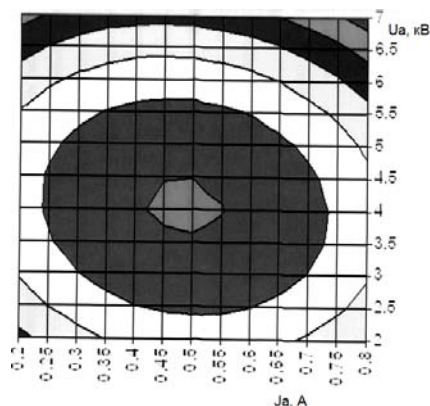


Рис. 2 - Контур поверхности отклика при постоянном значении $\tau=180$ с (ткань из волокна марки SK-75)

В наиболее гидрофильных режимах, найденных по результатам моделирования влияния ННТП обработки на изменение поверхностных свойств тканей на основе СВМПЭ волокон SK-75, произведена экспериментальная оценка времени растекания капли воды по поверхности ткани.

Для контрольного образца ткани, который не подвергается плазменному воздействию, среднее значение краевого угла смачивания θ составляет $87,5^\circ$, т.е. поверхность исходной ткани из волокон СВМПЭ является гидрофобной (рисунок 3,а). За результат измерения равновесного краевого угла смачивания принималось среднее арифметическое значение величин угла смачивания шести капель воды.

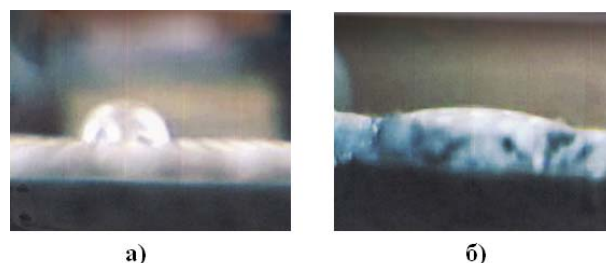


Рис. 3 - Растекание капли по СВМПЭ поверхности до (а) и после (б) обработки в ВЧЕ-разряде при $J_a=0,7$ А, $U_a=5$ кВ ($\tau=180$ с; $P=26,6$ Па; $G_{аргон} = 0,04$ г/с)

При нанесении капли на ткань, обработанную в плазме ВЧЕ – разряда пониженного давления, капля жидкости растекается в тонкую пленку на поверхности ткани. Равновесный краевой угол в этом случае не устанавливается, что свидетельствует о полном смачивании или растекании капли (рис. 3,б).

Анализ экспериментальных данных влияния потока ВЧЕ – разряда на гигроскопические свойства образца ткани, оцениваемых по времени растекания капли жидкости и по высоте поднятия жидкости по волокну, позволил установить, что после ННТП обработки, в режиме - $J_a=0,7$ А; $U_a=5$ кВ; $\tau=180$ с; $P=26,6$ Па; $G_{аргон}=0,04$ г/с, происходит наиболее быстрое смачивание поверхности ткани ($\tau=7,44$ с) и наибольший подъем жидкости по волокну ($h=27,4$ см).

Таким образом, результаты моделирования влияния параметров ННТП на поверхностные свойства волокон и тканей из СВМПЭ [3] позволили установить наиболее оптимальный режим обработки как СВМПЭ волокон, так и тканей из СВМПЭ ($J_a=0,7$ А; $U_a=5$ кВ; $\tau=180$ с; $P=26,6$ Па; $G=0,04$ г/с, плазмообразующий газ – аргон), способствующий максимальной активации поверхности, что необходимо для улучшения физико-химического взаимодействия между СВМПЭ волокном или тканью с полимерными матрицами при создании сверхлегких высокопрочных КМ [4]. Изменение поверхностных свойств карбоцепных СВМПЭ волокон и тканей в результате ННТП обработки в среде инертного газа аргона, можно объяснить образованием свободных радикалов в поверхностном нанослое глубиной до 43 нм, которые за счет низкоэнергетической ионной имплантации обладают длительным временем жизни и способны взаимодействовать с кислородом воздуха после обработки.

Для косвенного подтверждения возникновения долгоживущих радикалов, за счет низкоэнергетической ионной имплантации, провели исследования капиллярности СВМПЭ волокон и ткани в течение 5 дней при хранении в среде аргона, без контакта образцов с воздухом, а затем определили значение капиллярности на воздухе.

Проведенные эксперименты показали, что волокна и ткань без контакта с воздухом имеют более низкий уровень капиллярности, который сохраняется в течение 5 суток и значительно возрастает после выноса образцов из среды аргона. Так, поднятие жидкости по волокну измерялось в течение 5 дней в той же среде, без контакта с воздухом, и не превышало 39 мм. При последующем выносе на воздух капиллярное поднятие составило 70 мм, что подтверждает наличие в поверхностном нанослое долгоживущих реакционноспособных свободных радикалов, взаимодействующих с кислородом воздуха.

Для сохранения исходных свойств СВМПЭ волокна в КМ, активация поверхности не должна приводить к ухудшению других характеристик СВМПЭ волокон и тканей, например, физико-механических и термических, которые будут оценены в следующих разделах.

При создании КМ большой интерес представляет быстрая возможность предварительного анализа их свойств, выбора и оценки технологии получения. Одним из методов, который применяется для этих целей, является исследование свойств модельного образца элементарной ячейки КМ в виде отрезка волокна, один конец которого заделан в матрицу. Исследовали смачиваемость многофиламентных СВМПЭ волокон материалом матрицы (ЭД-20 с отвердителем ПЭПА). Волокна использовали в качестве армирующих наполнителей при получении элементарной ячейки КМ. Волокна применяли как в исходном состоянии поставки, так и после активации их плазмой.

Для активирования волокон использовали ННТП в режиме $U_a = 5$ кВ, $J_a = 0,7$ А, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, $\tau = 180$ с, плазмообразующий газ аргон.

Смачиваемость волокон оценивали по высоте h капиллярного поднятия материала матрицы по волокну (табл. 2).

Таблица 2 - Влияние плазменной обработки на смачиваемость СВМПЭ волокон эпоксидной матрицей

Волокно	Высота подъема матрицы ЭД-20 h , мм	
	Без ННТП обработки	После ННТП обработки
SK-75	2,2	4,1
Pegasus Hseries Fiber	1,9	3,7
Отечественное	2,3	4,1

Экспериментально полученные данные свидетельствуют, что применение плазменной обработки СВМПЭ волокон повышает их смачиваемость на воздухе эпоксидной матрицей ЭД-20 и повышает значение h до 86% по сравнению с контрольным образцом без плазменной обработки. Это указывает на увеличение поверхностной энергии обработанных волокон. У многофиламентных волокон h увеличивается, благодаря действию капиллярного эффекта в межфиламентном пространстве [5]. Таким образом, ННТП обработка приводит к повышению адгезии СВМПЭ волокна к полимерной матрице, при этом прочность сцепления обработанного волокна с матрицей возрастает как минимум в 2 раза, что позволяет получить сверхлегкий высокопрочный КМ.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Соглашение № 14.В37.21.0731).

Литература

1. Букина, Ю.А. Получение антибактериальных текстильных материалов на основе наночастиц серебра посредством модификации поверхности текстиля неравновесной низкотемпературной плазмой / Ю.А. Букина, Е.А. Сергеева // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – № 7. – С. 125 - 128.
2. Абдуллина, В.Х. Влияние плазмоактивации на фиксацию наночастиц серебра на поверхности полипропиленового волокна / В.Х. Абдуллина [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2009. – № 3. – С. 53 – 56.
3. Сергеева, Е.А. Оптимизация режимов низкотемпературной плазменной обработки высокомолекулярных полиэтиленовых волокон / Е.А. Сергеева [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. – № 7. – С. 94-98.
4. Сергеева, Е.А. Активация нанокристаллических полиэтиленовых волокон неравновесной низкотемпературной плазмой / Е.А. Сергеева, И.Ш. Абдуллин // Нанотехника. – 2009. – №2(18). – С. 12-15.
5. Дьяконов, Г.С. Технологии плазменной обработки в создании нанокристаллических композиционных материалов / Г.С. Дьяконов, И.Ш. Абдуллин, Е.А. Сергеева // Проблемы нелинейного программирования в инженерных системах. Казань. – 2009. № 1(31). – Т.5. – С.26-32.