

Е. А. Сергеева, А. Р. Ибатуллина, Ф. Ф. Кадыров

ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА С ПОМОЩЬЮ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

Ключевые слова: полиэтиленовое волокно, композиционный материал, адгезионная способность.

Исследованы изменения прочности соединения между высокопрочным высокомодульным полиэтиленовым волокном (ВВПЭ) Дупеета SK-60 и эпоксидной матрицей ЭД-20 в зависимости от технологии изготовления микрообразцов композиционного материала (КМ) до и после воздействия на них высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда в неравновесной низкотемпературной плазме (ННТП) пониженного давления. Проведен анализ эффективности плазменной обработки при изменении адгезионной способности сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых (СВМПЭ) волокон к полимерному связующему. Показана возможность создания композиционных материалов на основе СВМПЭ волокон после их плазменной обработки.

Keywords: polyethylene fiber, composite material, adhesive ability.

Changes in strength of the connection between high strength high modulus polyethylene fiber (HHPE) Dyneema SK-60 and epoxy matrix ED-20 depending on the technology of composite material (CM) microsamples manufacturing before and after impact on them high-frequency capacitance (HFC) discharge in a low pressure non-equilibrium low-temperature plasma (NLTP) have been investigated. The analysis of the effectiveness of plasma treatment at change adhesion ability of ultra high molecular polyethylene (UHMPE) fibers to the polymer binding substance. The possibility of creating composite materials based on UHMPE fibers after plasma treatment was shown.

Известно, что на сегодняшний день большой интерес представляет получение новых полимерных КМ на основе волокон из СВМПЭ.

Целью создания композиционного материала (КМ) является объединение схожих или различных компонентов для получения материала с новыми заданными свойствами и характеристиками, отличными от свойств и характеристик исходных компонентов [1].

Эти волокна отличаются от других высокопрочных волокон не только более высоким уровнем удельных механических характеристик, но также и минимальным коэффициентом трения, положительным влиянием скорости деформации на прочность, резким увеличением прочности в области отрицательных температур, химической и биологической инертностью, уникальными диэлектрическими свойствами.

Проблемой использования волокна из СВМПЭ в качестве армирующего, является гидрофобность, инертность поверхности, что препятствует возникновению межфазного взаимодействия с материалом матрицы и получению монолитного КМ [2].

Следовательно, необходимым условием для получения КМ с заданными свойствами является взаимодействие волокна (нити, ткани и т.д.) и полимерной матрицы на межфазной границе, что возможно при увеличении адгезионной способности волокна за счет регулирования поверхностной активности волокон различными методами модификации.

Одним из наиболее экологически чистых способов обработки синтетических волокон, позволяющих улучшить их гидрофильные свойства, является плазменная модификация [3].

Исследовали значение силы, необходимой для выдергивания волокна из отвержденной матрицы (R_n) при постоянной глубине заделки. Эксперименты проводили с необработанным и обработанным волокном SK-75. Обработка образцов волокон

осуществлялась на экспериментальной ВЧЕ плазменной установке. Пропитку матрицей осуществляли как на воздухе, так при вакуумировании образцов (табл. 1). Испытания проводились специалистами ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН в рамках совместных НИР.

Таблица 1 - Изменение прочности соединения между ВВПЭ-волокном Дупеета SK-60 и эпоксидной матрицей ЭД-20 в зависимости от технологии изготовления микрообразцов КМ

Технология пропитки	Волокно до обработки плазмой		Волокно после обработки плазмой	
	Сила разрушения, R_n , Н	Изменение прочности соединения, %	Сила разрушения, R_n , Н	Изменение прочности соединения, %
На воздухе	90	-	180	100
В вакууме	160	78	270	200

Пропитка матрицей ВВПЭ-волокна в исходном состоянии на воздухе – самый простой вариант получения КМ. Он даёт самые низкие значения разрушающей силы R_n , и, соответственно, самую низкую прочность соединения волокна с матрицей. Поэтому данный способ получения КМ приняли за точку отсчёта и считали значение R_n начальным уровнем прочности. Вклады различных технологий получения КМ в увеличение прочности соединения между компонентами в композите оценивали по отношению к этому уровню.

Считали, что разрушающая сила R_n увеличивается вследствие роста прочности соединения волокна с матрицей, поскольку приняли, что величина заделки волокна в матрицу постоянна и составляет $l = 4$ мм.

Рассматривали два механизма повышения прочности соединения между многофиламентным волокном и матрицей. Во-первых, механизм улучшения пропитки волокна материалом матрицы. При улучшении пропитки возрастает площадь контакта между волокном и матрицей, т.е. увеличивается площадь их межфазного взаимодействия. Во-вторых, механизм увеличения прочности соединения в результате активирования физико-химического взаимодействия между волокном и матрицей на этой межфазной границе.

Эксперименты показали, что пропитка в вакууме исходного волокна SK-60 матрицей по сравнению с пропиткой его на воздухе увеличивает силу R_n с 90 до 160 Н. Плазменная обработка этого волокна при пропитке его матрицей на воздухе также увеличивает R_n с 90 до 180 Н. Однако самую высокую прочность соединения волокна с матрицей удаётся получить при совместном действии плазменной обработки и вакуумной пропитки. В этом случае значение силы R_n возрастает с 90 до 270 Н.

Таким образом, на воздухе пропитка матрицей волокна, активированного плазмой, увеличивает прочность его соединения с матрицей в 2 раза или на 100%. Активированное волокно лучше смачивается и пропитывается матрицей, чем исходное. Следовательно, активация волокна плазмой обеспечивает действие обоих механизмов повышения прочности соединения между многофиламентным ВВПЭ-волокном и матрицей при получении КМ.

В вакууме пропитка исходного волокна материалом матрицы повышает прочность его соединения с матрицей на 78%. Очевидно, что в данном случае действует первый механизм, улучшающий только пропитку, поскольку волокно не активировано. В вакууме матрице не приходится вытеснять воздух из межфиламентного пространства, она лучше смачивает волокно и, соответственно, увеличивается межфазная поверхность.

Наилучшие результаты получены в вакууме при пропитке ВВПЭ-волокна, активированного плазмой. В этом эксперименте удаётся оценить вклад каждого из двух механизмов в прочность соединения между компонентами КМ.

Предполагали, что в вакууме происходит полная пропитка волокна и площадь контакта волокна с матрицей достигает максимальной величины. На этой площади, при действии обоих механизмов, т. е. при пропитке в вакууме обработанного плазмой волокна, прочность соединения волокна с матрицей возрастает в 3 раза (или на 200%). Если волокно не обработано плазмой, рост прочности соединения между волокном и матрицей составляет только 78%. Тогда, очевидно, что за счёт активации волокна плазмой, прочность соединения между компонентами КМ увеличивается на 122%.

Технология получения КМ в вакууме достаточно сложна. Более простым способом является плазменная обработка волокон и получение из них КМ при пропитке волокон матрицей на воздухе [4].

Для оценки физико-химического взаимодействия СВМПЭ волокон с матрицей использован метод «wet-pull-out» [5]. Методика позволяет оцени-

вать пропитку многофиламентных волокон матрицей и одновременно измерять полученную прочность соединения между ними, позволяет оценить влияние капиллярного поднятия на силу, необходимую для выдергивания волокна из матрицы, нормированную на глубину заделки. Такой подход моделирует реальные процессы получения и работы КМ.

Плазменная обработка увеличивает прочность соединения волокна SK-75 с матрицей (рис. 1, 2).

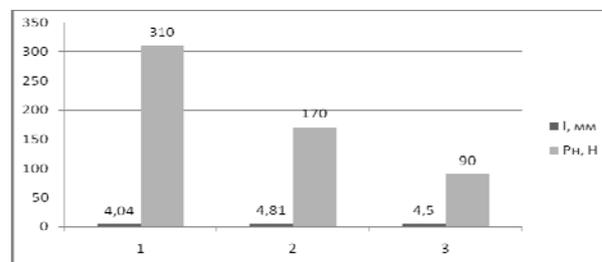


Рис. 1 - Зависимость силы R_n , необходимой для выдергивания волокна из отверждённой матрицы от длины l заделки волокна в матрице: 1 – волокно, обработанное плазмой в матрице; 2 – необработанное волокно в исходном состоянии в матрице; 3 – необработанное подвергнутое скрутке волокно в матрице

Активация волокна плазмой увеличивает прочность соединения волокна с матрицей: при одинаковой величине h на закрученном волокне $R_n/l = 11,1$ Н/мм, на необработанном волокне $R_n/l = 12,21$ Н/мм, а на обработанном плазмой $R_n/l = 17,87$ Н/мм.

Капиллярное поднятие h для одного эксперимента имеет существенный разброс данных. Например, в экспериментах с необработанным волокном h изменяется от 2 до 2,8 мм. На волокне обработанном плазмой отклонение h составляет от 3 до 5 мм. Разброс данных, очевидно, следует отнести к непостоянству зазоров между филаментами волокна и изменению вязкости η в уравнении (3.13) главы 3.

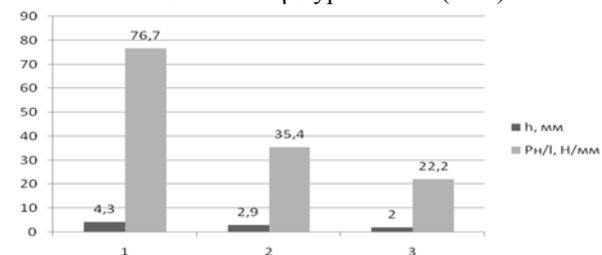


Рис. 2 - Влияние капиллярного поднятия h на нормированную силу R_n/l , необходимую для выдергивания волокна из заделки: 1 – волокно, обработанное плазмой в матрице; 2 – необработанное волокно в исходном состоянии в матрице; 3 – необработанное подвергнутое скрутке волокно в матрице

Вязкость зависит от многих параметров эксперимента: температуры, качества применяемых материалов, длительности эксперимента, концентрации и типа растворителя. Однако метод wet-pull-out учитывает эти отклонения. Они отражаются в

изменении величины R_n/L . Чем больше h , тем больше R_n/L .

Оценим касательные напряжения τ на границе волокно-матрица для одного из экспериментов:

$$\tau = R_n/\pi D l, \quad (1)$$

где D – диаметр керн (т.е. группы волокон, выдергиваемых из матрицы) в предположении, что он имеет гладкую поверхность.

Из экспериментов для волокна обработанного плазмой (рис. 1, гистограмма 1) имеем: $R_n = 310$ Н, $l = 4,3$ мм, $D = 0,6$ мм, тогда $\tau \approx 38$ Н/мм².

Достоинством метода wet-pull-out по сравнению с исследованиями отдельных монофиламентов является учёт коллективного характера взаимодействия между многофиламентным волокном и матрицей. Он проявляется, как при получении, так и при нагружении КМ. Предлагаемый метод в наибольшей мере соответствует технологии получения и максимально приближен к реальным условиям работы КМ.

Также проводилось моделирование процессов взаимодействия волокна с матрицей в присутствии других волокон по методу full pull-out. Основное отличие метода от предыдущего заключается в присутствии в чашечке с микрокомпозитом отрезков волокон, уложенных перпендикулярно выдергиваемому волокну. Использование такого подхода позволяет моделировать процессы взаимодействия с матрицей в КМ перекрестно уложенных волокон и тканей (рис. 4.38).

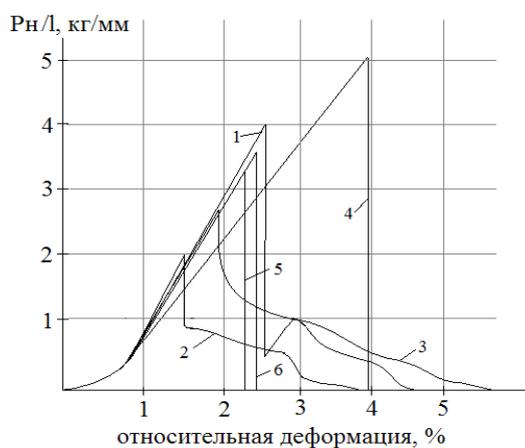


Рис. 3 - Зависимость относительной деформации базового участка волокна L от нормированной на глубину заделки нагрузки R_n/L : 1 – выдергиваемое волокно не активировано, волокна в матрице нет; 2 – выдергиваемое и активированное волокно в матрице не активировано; 3 – выдергиваемое и активированное волокно в матрице активировано; 4 – выдергиваемое и активированное волокно в матрице нет; 5 – выдергиваемое и активированное волокно в матрице не активировано; 6 – выдергиваемое и активированное волокно в матрице активировано

Так, согласно рис. 3, введение в матрицу дополнительных волокон во всех случаях резко снижает прочность соединения выдергиваемого волокна с матрицей. Наибольшее снижение R_n/L на-

блюдается при использовании неактивированных выдергиваемого и дополнительных волокон. В любом случае микрокомпозит с активированным выдергиваемым волокном разрушается с резким вертикальным падением нагрузки, что свидетельствует о получении монолитного КМ. Выдергивание волокон в присутствии смежных волокон при более низких нагрузках позволяет предположить, что прочность КМ на основе однонаправлено уложенных волокон будет выше, по сравнению с КМ на основе перекрестно уложенных волокон или тканей.

Аналогичные исследования по прочности соединения волокна с матрицей проведены для более доступного на российском рынке волокна D 800, Китай.

Деформационные кривые процесса выдергивания исходных и обработанных в ВЧЕ-разряде пониженного давления волокон D 800 из эпоксидной матрицы представлены на рис. 4.

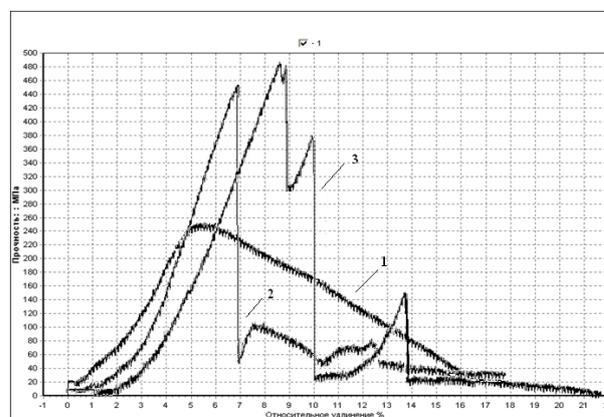


Рис. 4 - Прочность соединения СВМПЭ волокна D 800 и эпоксидной смолы ЭД-20: 1 – исходное СВМПЭ волокно, 2 – модифицированное СВМПЭ волокно ($J_a = 0,5$ А; $U_a = 4,5$ кВ; $\tau = 180$ с), 3 – модифицированное СВМПЭ волокно ($J_a = 0,7$ А; $U_a = 5$ кВ; $\tau = 180$ с)

Из данных рис. 4 следует что, образцы микрокомпозита КМ при нагружении работают как прочный монолитный КМ, при этом пластическая деформация при выдергивании волокна из матрицы отсутствует, а плазменная обработка волокна повышает прочность его соединения с матрицей в 3 раза.

Вследствие слабой адгезии исходное волокно после выдергивания из матрицы имеет вид кисточки, при этом, в отверстиях, образовавшихся в матрице, видны немногочисленные остатки разорвавшихся филаментов, т.е. наблюдается адгезионный характер разрушения.

Плазменная обработка увеличивает адгезионную способность СВМПЭ волокна с матрицей, а выдернутое волокно представляет собой плотную кисть с ребристой поверхностью из ЭД-20. Поверхность образовавшегося при этом отверстия в матрице чистая, без следов разрушения филаментов (характер разрушения может носить как когезионный, так и смешанный характер), то есть полученный КМ является прочным монолитным соединением.

Экспериментальные данные изменения прочности КМ от капиллярности волокон D 800 и режимов обработки представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Зависимость прочности КМ от капиллярности волокон D 800 и режимов обработки

Режимы обработки волокна			Максимальная нагрузка, Р, кг,	Максимальное напряжение, σ , МПа,	Капиллярность h, мм	Смачиваемость смолой, h, мм
Ja, А	Ua, кВ	τ , с				
0,7	5	180	9,7	480	63	5,12
0,5	2,5	180	8,7	430	44	4,5
0,5	4,5	180	9,25	457	24	4,65
Исходное волокно			5,0	247	-	4,5

Согласно табл. 2, при получении КМ на основе активированных СВМПЭ волокон, прочность при разрыве возрастает в 2 раза.

Можно сделать вывод, что плазменная обработка не только улучшает адгезионную способность ПЭ волокна к полимерным связующим, но и значительно повышает прочность его соединения с матрицей при создании КМ.

Таким образом, плазменная модификация может быть рекомендована при создании КМ на основе СВМПЭ волокон.

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

Литература

1. Сергеева Е.А. Изменение поверхностных и физико-механических свойств арамидных волокон, модифицированных потоком плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления / Е.А. Сергеева, А.Р. Ибатуллина // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №4. - С. 63-66.
2. Кудинов, В.В. Армированные пластики. Часть II. / В.В. Кудинов, Н.В. Корнеева, И.К. Крылов // Технология металлов. – 2006. – № 7 – С. 36 – 41.
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. 109-112.
4. Сергеева, Е.А. Влияние обработки плазмой ВЧ-разряда на адгезионную способность полимерных волокон / Е.А. Сергеева, В.Х. Абдуллина // Мавлютовские чтения: Всеросс. молодежн. науч. конф.: сб. тр. в 5 т. Том 2/ Уфимск. гос. авиац. ун-т. – Уфа: УГАТУ, 2009. – С. 150-152.
5. В.В. Кудинов, И.К. Крылов, Н.В. Корнеева, В.И. Мамонов, М.В. Геров. Оценка физико-химического взаимодействия между волокном и матрицей при получении композиционных материалов методом wet-pull-out // ФХОМ.– 2007. – №6. – С. 68 – 72.

© **Е. А. Сергеева** – д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр. НИО КНИТУ, katserg@rambler.ru; **А. Р. Ибатуллина** – асп. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, gaynutdinovaa@bk.ru; **Ф. Ф. Кадыров** – асп. той же кафедры, kadyrovff@yandex.ru