

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН

Ключевые слова: композит, арамидное волокно, плазменная обработка, смачиваемость, эпоксидная смола.

Показано увеличение показателя смачиваемости арамидных волокон полимерным связующим после плазменной активации поверхности волокна. В качестве связующего использовалась эпоксидная смола марки ЭД-20 с полиэтиленполиаминовым отвердителем.

Keywords: composite, aramid fiber, plasma treatment, the wettability, epoxy resin.

The increase of wettability of aramid fiber with polymer binder after plasma activation of the fiber surface was shown. Epoxy resin ED-20 grade with polyethylene polyamine curing agent was used as a binder.

Многие полимерные материалы, в том числе и волокна нового поколения (высокомодульные полиэтиленовые, арамидные и другие) обладают множеством достоинств, таких как химическая инертность, высокая термической стойкостью, хорошие диэлектрические свойства. Однако данные свойства не исключают наличия низкой поверхностной энергии, что в свою очередь приводит к низкой адгезионной способности поверхностей таких материалов при нанесении различного рода покрытий.

Обработка в низкотемпературной плазме позволяет модифицировать свойства поверхности (и тонкого приповерхностного слоя) волокнистого полимера без изменения объемных свойств материала в целом. Этот процесс носит название «плазменная модификация» и реализуется в трех основных направлениях:

- 1) активация поверхности,
- 2) функционализация поверхности,
- 3) планаризация поверхности.

Активация поверхности полимера – это изменение физико-химических свойств данной поверхности (химической активности, гидрофильности, адгезионной способности). Активация поверхности производится при обработке в среде не образующих полимерных пленок газов (кислород, азот, оксиды азота, аммиак и инертные газы).

Бомбардировка поверхности полимера энергетическими частицами плазмы разрушает ковалентные связи между поверхностными атомами и приводит к образованию поверхностных радикалов. Эти радикалы, в свою очередь, взаимодействуют с активными частицами плазмы с образованием различных функциональных групп. В то же время, находящиеся на поверхности загрязнения, слабо связанные с поверхностью, под действием энергетических и химических факторов плазмы переводятся в газообразные соединения и удаляются из реактора с потоком газа.

Обработка широкого ряда полимеров (полиолефинов, полиэстеров, полиамидов, фторполимеров) в кислород- и азотсодержащей плазме в течение всего нескольких минут приводит к существенному улучшению адгезионной

способности и гидрофилизации поверхности. В результате обработки происходит внедрение кислорода и азота в поверхностный слой с образованием гидроксильных, карбонильных и карбоксильных функциональных групп. При высоких содержаниях кислорода в плазмообразующем газе может происходить также деструкция некоторых полимеров (разрыв цепей, травление с образованием газообразных продуктов).

Обработка полипропилена, поликарбоната, полиуретана, полиметилметакрилата и поливинилхлорида в азот- и водородсодержащей плазме приводит к образованию на поверхности аминогрупп, так же увеличивающих гидрофильность поверхности.

Воздействие плазмы инертных газов приводит к образованию на поверхности активных радикалов и к газификации молекулярных фрагментов полимера.

Плазменная активация так же может быть использована для изменения свойств поверхности материала с гидрофильных на гидрофобные. Для гидрофобизации поверхности в качестве плазмообразующего газа целесообразно применение пропан-бутана.

Планаризация представляет собой процесс модификации пористых полимеров, целью которого является снижение пористости или получение непористого поверхностного слоя. Это достигается при обработке в плазме инертных газов за счет переосаждения собственных распыленных фрагментов на активированную поверхность [1].

Функционализация - это целенаправленная прививка на поверхность полимера определенных функциональных групп. Этот процесс сочетает в себе химические и плазмохимические методы модификации. На первой стадии происходит активация поверхности полимера с образованием поверхностных радикалов в плазме аргона или гелия. На второй стадии поверхность помещается в среду газообразного мономера без воздействия плазмы, при этом происходит полимеризация на активированной поверхности. Возможно также проведение одностадийного процесса, когда функциональные группы образуются в плазме.

На сегодняшний день производство арамидных волокон с высокими механическими свойствами (высокопрочных и высокомодульных) систематически возрастает. А выпуск прочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена растет крайне медленно, что связано со сложностью технологии их получения, низкими адгезионными свойствами, а также с их низкой теплостойкостью. Для большинства областей применения высоконагруженных текстильных и композитных изделий предпочтительны арамидные нити [2].

На данном этапе развития науки и техники при создании композиционных материалов для увеличения смачиваемости арамидного волокна полимерным связующим имеет смысл плазменная активация его поверхности.

Композиционные материалы (композиты) (от лат. *compositio* – составление) – многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной, металлической, углеродной, керамической или другой основы (матрицы), армированной наполнителями из волокон, нитевидных кристаллов, тонкодисперсных частиц и т.д. Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы (связующего), их соотношения, ориентации наполнителя можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств [3].

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.

Свойства КМ, как правило, оказываются более высокими, нежели свойства исходных компонентов. В результате совмещения армирующих элементов и матрицы образуется комплекс свойств композиции, не только отражающий исходные характеристики его компонентов, но и включающий свойства, которыми изолированные компоненты не обладают. В частности, наличие границ раздела между армирующими элементами и матрицей существенно повышает трещиностойкость материала, и в композициях, в отличие от однородных металлов, повышение статической прочности приводит не к снижению, а к повышению характеристик вязкости разрушения. Высокие конструкционные, физико-химические и технологические свойства КМ позволяют использовать их в разнообразных областях жизнедеятельности. Так же существует возможность селективного выбора свойств композитов, необходимых для нужд каждой конкретной области применения.

В чистом виде арамидные волокна применяются для изготовления сверхпрочных тросов, лент и тканей, так и в композиционных материалах. В КМ арамидное волокно или ткань применяют, как армирующий материал. В качестве связующего чаще всего используют винилэфирные и эпоксидные смолы. Получаемые таким образом композиты называют органопластик. Он обладает

высокой удельной прочностью при растяжении, высокой стойкостью к ударным нагрузкам, малой плотностью и, как следствие, минимальным весом. Эти уникальные свойства арамидопластика обуславливают основные сферы его применения.

Волокнистые композиты на основе арамидных волокон применяют в авиационной (при изготовлении частей несущих конструкций, переборок, дверей, полов, обтекателей) и ракетостроении (для изготовления различных деталей работающих на растяжение), в сосудах внутреннего давления и высокоскоростных маховиках. При изготовлении военной техники и снаряжения эти материалы находят применение при производстве корпусов ракетных двигателей, пулезащитной одежды, легких бронеплит.

Композиты с применением арамидных волокон нашли применение в космонавтике, в области спортивного инвентаря, а так же автоспорта, где они используются при изготовлении аэродинамических обвесов, сидений, элементов интерьера и силовых конструкций.

Так же арамидное волокно применяют для армирования волоконно-оптических кабелей, диффузоров акустических динамиков и автомобильных шин (в качестве корда). Сочетание таких свойств, как малая плотность, хорошая вибростойкость, высокая прочность и коррозионная стойкость делают арамидное волокно более выгодным армирующим материалом по сравнению с вискозными, полиэфирными волокнами и стальной проволокой.

Для получения полимерных изделий, наполненных непрерывными волокнами, используют как непосредственно волокна в виде пучков, ровницы или пряжи, так и различные текстильные материалы, а также маты или путаницу из волокна. Процессы получения изделий из композиций с бесконечно длинными волокнами являются трудоемкими и зависят как от вида связующего и наполнителя, так и от конфигурации формируемого изделия.

Современное производство элементов конструкций из полимерных КМ в значительной мере ориентируется на препреговую технологию изготовления изделий. Препреги – это композиционные материалы – полуфабрикаты – ткани и волокна, предварительно пропитанные предкатализированной смолой при высокой температуре и давлении. Смола в препрегах находится в полутвердом состоянии. Ее полное отверждение происходит при формовании [3].

Пропитка должна осуществляться таким образом, чтобы максимально реализовать физико-химические свойства армирующего материала, обеспечить заданные электротехнические, механические и другие параметры.

Технологический процесс получения изделий из композиционных полимерных материалов делится на два этапа:

- 1) получение заготовки заданной конфигурации;

2) формование заготовки для достижения высокой прочности и жесткости.

Механическое поведение композиции определяется соотношением свойств армирующих элементов и матрицы, а также прочностью связи между ними.

Но, несмотря на уникальные свойства новых синтетических волокнистых материалов, многие виды волокон третьего поколения обладают комплексом специфических особенностей, что усиливает необходимость дальнейшей оптимизации их свойств. Поэтому очень актуальной задачей в настоящее время является разработка технологий по созданию специальных, модифицированных волокон с оптимизированными свойствами для каждой конкретной области их применения.

Модифицирование волокон является одним из наиболее простых и перспективных путей регулирования свойств синтетических волокон, в том числе и арамидных. В частности это касается улучшения капиллярных свойств арамидных волокон при изготовлении композиционных материалов. Ведь, как известно, при этом наибольшее значение имеет показатель смачиваемости армирующего материала связующим веществом.

Перспективным направлением для модификации волокон является использование ВЧ плазменной обработки. Плазменная обработка включает ряд процессов, которые были описаны выше, приводящих к изменению не только физических и физико-химических свойств материалов, но и к изменению химического состава и структуры поверхностного слоя полимера. Обработка низкотемпературной плазмой (НТП) является экологически безвредной, менее затратной по сравнению с традиционными методами химической и физической модификации полимерных материалов.

Было исследовано влияние плазменной обработки на смачиваемость арамидных волокон (производство ООО НПП «Термотекс», г.Мытищи) полимерным связующим.

С целью модификации ассортимента арамидных волокон потоком высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда при пониженном давлении использовалась опытно-промышленная плазменная установка.

В качестве плазмообразующего газа использовался аргон. Модификация проводилась при следующих постоянных входных параметрах ВЧЕ разряда: тип нагрузки – емкостной, давление (Р) – 26,6 Па, расход плазмообразующего газа (G) – 0,04 г/с. Варьировались следующие параметры: сила тока на аноде (Ia) от 0,2 до 0,8 А, напряжение на аноде (Ua) от 2,5 до 6,5 кВ, время обработки (t) от 90 до 210 сек.

На рисунке 1 представлена схема экспериментальной ВЧЕ плазменной установки для обработки капиллярно-пористых и волокнистых материалов.

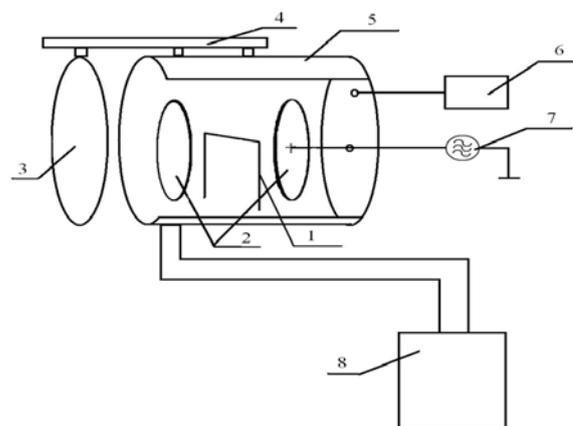


Рис. 1 – Схема опытной ВЧЕ установки: 1 – стеклянная рама для установки образца; 2 – ВЧ-электроды, 3 – колпак вакуумной камеры; 4 – консоль для открытия крышки вакуумной камеры; 5 – вакуумная камера; 6 – система подачи и регулировки плазмообразующего газа; 7 – ВЧ-генератор; 8 – вакуумный откачной пост

В левой части генераторного блока расположены: анодный трансформатор, высоковольтный выпрямитель, контактор. Генератор расположен в отдельном шкафу, в котором так же размещены все высокочастотные цепи генератора: генераторная лампа, регулятор мощности, регулятор обратной связи, батарея конденсаторов анодного контура, анодный и сеточный дроссели и колебательный контур. Доступ к ВЧ элементам генераторного блока осуществляется через боковую дверь. Плазмотрон для получения потока плазмы ВЧЕ типа с плоскими электродами представляет собой две водоохлаждаемые медные пластины. Electroды размещены в вакуумном блоке.

Обработку волокон, нитей и тканей проводили следующим образом (рис. 1): образцы наматывали на стеклянную раму (1) и устанавливали между ВЧ электродами (2) в вакуумной камере (5), закрывали вакуумную камеру. При закрытии крышки вакуумной камеры с помощью консоли (4) электроды устанавливаются в рабочее положение. Далее производили предварительную откачку вакуумной камеры при помощи откачной системы (8). Затем в разрядную камеру напускали плазмообразующий газ, через систему подачи (6). Устанавливали заданное давление, включали ВЧ генератор (7). Под действием электромагнитного поля от электродов происходил нагрев плазмообразующего газа до состояния плазмы.

Улучшение адгезионных свойств полимерных материалов под воздействием плазмы связано не только с очисткой поверхности от различного рода загрязнений, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей. Воздействие ВЧЕ разряда пониженного давления в среде инертного газа (аргон) приводит к образованию активных свободных радикалов,

которые на воздухе превращаются в гидроперекисные и перекисные, а затем – в стабильные кислородсодержащие полярные группы [4].

При изготовлении волокнистых КМ одним из условий хорошего контакта между компонентами является полное смачивание волокон в процессе пропитки. Чем выше смачиваемость, тем лучше растекается связующее вещество по поверхности волокон и остается меньше пустот, являющихся центрами концентраций напряжений и причиной преждевременного старения и разрушения материала в конструкциях.

Из числа экспериментальных режимов плазменной модификации для дальнейших исследований были отобраны те режимы, после обработки в которых исследуемое волокно приобрело наиболее гидрофильные свойства.

В дальнейшем были проведены сравнительные исследования смачиваемости многофиламентных арамидных волокон материалом матрицы (ЭД-20 с отвердителем ПЭПА) до и после их обработки в НТП пониженного давления.

Арамидные волокна использовались в качестве армирующих наполнителей при получении элементарной ячейки КМ. Волокна применяли в исходном состоянии и после плазменной обработки в отобранных режимах. Смачиваемость волокон оценивалась по высоте поднятия капиллярного столба материала матрицы по волокну. Результаты сравнительных испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние плазменной обработки на смачиваемость арамидных волокон эпоксидной матрицей

Волокно	№ режима	Параметры обработки			Смачиваемость		
		Напря- жение, В	Ток, А	Время, мин	До обра- ботки, мм	после обработки	
						мм	%*
Кевлар	1	3,5	0,3	1,5	6,0	11,0	183,3
	2	3,5	0,3	2,5		8,3	138,3
	3	4,5	0,4	2,5		7,7	128,3
Русар-С	1	3,5	0,4	1,5	5,5	6,7	121,8
	2	3,5	0,5	1,5		7,7	140,0
	3	4,5	0,5	2,5		7,0	127,3

* Среднее значение капиллярности в процентном соотношении к капиллярности необработанного волокна

Результаты экспериментов, приведенные в таблице, подтверждают, что применение плазменной обработки улучшает смачиваемость всех марок арамидных волокон. Максимальное увеличение смачиваемости составило для волокна марки Кевлар 83,3%, для волокна марки Русар-С – 40,0%. В среднем по трем режимам смачиваемость

увеличилась для волокна марки Русар-С на 29,3%, для волокна марки Кевлар – на 49,7%. Эти данные наглядно представлены на рисунке 2.

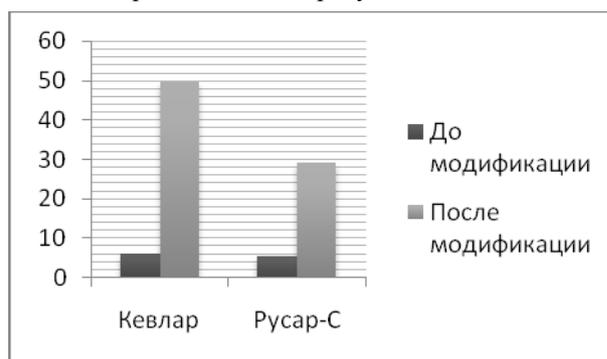


Рис. 2 – Смачиваемость арамидных волокон до и после плазменной модификации

Исходя из вышеприведенных экспериментальных данных, можно заключить, что плазменная обработка увеличивает адгезионную способность арамидного волокна к полимерным связующим, а именно повышает его смачиваемость эпоксидной смолой в среднем на 40%.

Таким образом, можно сделать вывод, что плазменная модификация арамидных волокон может быть включена в технологию производства композиционных материалов для облегчения процесса пропитки армирующего волокнистого слоя различными смолами, а так же для повышения качества готовой продукции в целом. Подробно данная технология описана авторами в работе [5].

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

Литература

1. Вакуумно-плазменные процессы и технологии: Учебное пособие. Ефремов А.М., Светцов В.И., Рыбкин В.В. Изд-во Иван. гос. хим. -технол. ун-та. г. Иваново. 2006. – 260 с.
2. Перепёлкин, К. Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / Российский химический журнал. - 2002, т. XLVI, № 1. – с. 31-48
3. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К.Е. Перепелкин. – М.: НОИТ, 2009. – 380 с.
4. Сергеева Е.А. Изменение поверхностных и физико-механических свойств арамидных волокон, модифицированных потоком плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления / Сергеева Е.А., Ибатуллина А.Р. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №4. - С. 63-66.
5. Ибатуллина А.Р. Применение высокочастотной плазмы пониженного давления в технологическом процессе получения арамидных волокон / А.Р. Ибатуллина, Е.А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №14. - с. 115-118.

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