

В силу повышенного интереса со стороны таких промышленных отраслей как, авиастроение, ракетостроение, военная промышленность, автомобилестроение, а именно создание спортивных машин, изготовление спортивного инвентаря рынок УВ и углекомполитов хорошо развит[1]. На сегодняшний день производство УВ сопряжено с их модификацией, так как этот процесс является неотъемлемой частью улучшения физико-механических свойств композиционных материалов (КМ) в силу того, что долговечность эксплуатации во многом определяется свойствами полимерной матрицы и армирующего волокна, а также адгезионной прочностью между ними. Как правило, основной тип модификации УВ направлен на увеличение адгезионных взаимодействий. Большое количество методов модификации обуславливается существованием различных механизмов адгезий, описанных в [2]. Полимерные КМ на основе УВ являются типичными гетерофазными системами с четко выраженной границей раздела фаз. Оптимизация межфазных взаимодействий является одной из главных задач полимерного материаловедения. Обычно трактуемый как адгезионное взаимодействие компонентов в сформированном (за счет отверждения термореактивного связующего или стеклования и кристаллизации термопластичного связующего) полимерном композиционном материале, реализуемый физико-химический контакт между компонентами в пограничном (межфазном) слое, вообще-то является суммирующим результатом адгезионных и когезионных процессов как на границе раздела фаз, так и в объеме композита. Протяженность пограничного (межфазного, адсорбционного) слоя 3-6 нм, но его свойства являются ключевыми в достижении требуемых свойств полимерного КМ. Структура адсорбционного слоя усложнена многокомпонентностью состава жидкой фазы полимерного связующего (на стадии совмещения компонентов КМ имеет место селективная адсорбция), особыми условиями кристаллизации термопластов и отверждения реактопластов на поверхности твердой фазы наполнителя. Прочность композитов при межслоевом сдвиге в большой степени определяются смачивающей и адгезионной способностью связующего по отношению к наполнителю [3]. Обзор и анализ существующих методов активации поверхности УВ показал большое разнообразие, инструментов воздействия на поверхность, а также преимущества одних методов над другими. Классическим методом является окислительная обработка. В качестве окислителей используют различные реагенты: растворы азотной кислоты [4,5], смеси концентрированной азотной и серной кислот, перекись водорода, бихромат или перманганат калия в концентрированных растворах кислот, пероксидисульфат аммония [6,7,8]. Такая обработка помимо изменения состава поверхностных функциональных групп влияет на площадь поверхности, шероховатость [9], а также на структуру пор активированного углеродного материала. Возможен вариант с обработкой раствором аммиака. [10,11], что приводит к увеличению шероховатости, а как следствие к смачиваемости

поверхности, что необратимо сказывается на сдвиговой прочности материала. Дополнительно в работе [12] исследовано влияние обработки раствором аммиака при высокой температуре и давлении на границу раздела фаз композитов на основе углеродных волокон и эпоксидных смол. Как наиболее перспективный метод окисления можно рассматривать электрохимическое окисление (ЭХО) волокон. Метод позволяет легко контролировать степень окисления поверхности, а также регулировать развитость поверхности [13-15]. В результате исследований [16] опробованы различные варианты электрохимической обработки УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН) в водных растворах аммонийных солей и найдены оптимальные условия, позволившие увеличить значение предела прочности при разрыве микропластиков до 10% по сравнению с исходным необработанным волокном. В процессе ЭХО углеродных волокон протекают сложные физико-химические процессы, приводящие в частности к травлению поверхности и образованию продольных каналов и сшивок между волокнами. Нанесение на поверхность УВ полимерных, в частности, полианилиновых слоев открывает альтернативный путь модификации поверхностных свойств, который может быть использован в комбинации с электрохимической обработкой волокна или непосредственно как самостоятельный метод нанесения таких слоев при электрохимическом воздействии. Эффективность метода отражается в различных работах, посвященных улучшению адгезионного взаимодействия между углеродными волокнами и различными полимерными матрицами [17-19]. В методе ЭХО используется, прежде всего, тот факт, что в результате окисления вытравливаются наименее упорядоченные участки поверхности УВ, оно становится более гладкой (удаляется поверхностный слой углерода толщиной 15-50 нм) и одновременно обнажаются атомы углерода, расположенные в торцах базисных плоскостей, активность которых на 12 порядков выше активности атомов углерода, лежащих внутри плоскости [20]. Следует отметить о существовании термохимического метода обработки (ТХО) поверхности в газовой фазе. После ТХО наблюдалось существенное увеличение содержания атомарного кислорода, поверхность имела хорошо регулируемые химические свойства, а прочность при растяжении слегка возрастала. ТХО создавала топографию с амплитудами 10 нм, образуя, таким образом, некоторую механическую блокировку со связующим. Электрохимическая обработка такой топографии не обеспечивала. Улучшение межфазной адгезии КМ на основе сложного винилового эфира является ограниченным, показывая тем самым, что только окисление поверхности углеродных волокон может в большей степени улучшить механические свойства композитов на основе УВ и сложного винилового эфира [21]. На адгезионную прочность КМ обработки влияет также и способ отверждения после окислительной обработки. В работе [22] исследовано влияние окисления поверхности волокна на адгезионную прочность композитов

УВ/акрилатная смола, отвержденных облучением пучком электронов. Определена адгезия волокна к полимерной матрице методом выдергивания одиночного волокна. В случае отверждения композитов УФ-облучением прочность при сдвиге на поверхности раздела повышается при использовании окисленных углеродных волокон. При отверждении композитов облучением пучком электронов получены низкие значения адгезионной прочности, что объясняется неполным отверждением полимерной матрицы на поверхности раздела. Установлено влияние термической предыстории на механические свойства композитов на основе полиакрилатов и углеродных волокон, обработанных электронным пучком и термическим способом. Свойства полимерной матрицы при этом остаются неизменными, но термическая предыстория процесса обработки имеет непосредственное влияние на тип взаимодействий в пограничной области, приводящих к разным уровням межфазной адгезии [22]. В случае использования термического отверждения, температурный график влияет на образование граничных ковалентных связей из-за термического разложения карбоновой кислоты и произвольного образования гидроксильных радикалов на поверхности волокна. Установлено, что высокую межфазную адгезию можно достичь подбором температурного режима без вторичного отверждения с помощью нагрева или облучения [23]. К преимуществам окислительной обработки, ЭХО, ТХО можно отнести тот факт, что они не требуют применения сложных реагентов и дорогого оборудования. К недостаткам можно отнести проблему утилизации химических агрессивных веществ, а также многостадийность технологии модификации УВ. Одним из альтернативных является метод, основанный на радиационном излучении. Целью радиационно-химической обработки является прививка на поверхность УВ химически активных групп различных соединений для повышения химической активности (из-за образования на поверхности активных центров, способных взаимодействовать с эпоксидными группами связующего). [24,25] Проведены исследования процесса радиационной прививки в присутствии гамма-излучения на УВ [26], входящее в состав ткани высокой плотности. Процесс проводили в газовой среде, состоящей из аммиака и триэтилентетрамина. Методами атомно-силовой микроскопии и спектроскопии рентгеновских фотоэлектронов показано, что модификация поверхности волокна имеет однородный характер и связана с образованием на ней азот-содержащих функциональных групп. Отмечается значительное увеличение прочности модифицированных волокон. В работе [27] устанавливают прививание $-C=O$ и $-COOH$ групп на поверхность УВ, тем самым улучшая физико-механические свойства композиционных материалов. Также прививка под действием γ -излучений увеличивает прочность углеродных волокон. Прочность при сдвиге на границе раздела фаз эпоксидных композитов с привитыми углеродными волокнами выше на 17,7%, чем с непривитыми [28]. Обработку γ -лучами можно проводить для модификации улучшения адгезии

волоконной матрицы и трибологических свойств композитов [29]. Углеродную ткань обрабатывают γ -лучами интенсивностью 100-300 кГр. Показана корреляция трения и износостойкости границ раздела с величиной межслоевой прочности при сдвиге. Методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием показано присутствие функциональных групп (в основном карбонильных). Методом сканирующей электронной микроскопии установлено увеличение шероховатости поверхности углеродных волокон при обработке γ -лучами. Сделан вывод, что названные факторы способствуют увеличению прочности на границе раздела матрицы и УВ. Метод радиационного облучения характеризует то, что обработка не влияет на прочностные характеристики самих армирующих волокон в отличие от окислительных воздействий. К недостаткам можно отнести вероятность утечки гамма - частиц, что является опасным чрезвычайным положением. Важным инструментом активации поверхности углеродных волокон является плазменная обработка при атмосферном давлении. Способ поверхностной обработки структур КМ пучками плазмы при атмосферном давлении предназначен в частности, для того, чтобы также улучшать адгезионное связывание с другой поверхностью композиционного материала или с другой подложкой. Обработку осуществляют, по меньшей мере, одним плазменным пучком при атмосферном давлении, полученным с помощью генератора плазмы, снабженного эмиссионной форсункой [2]. Из таких работ, как [30-33] можно сделать вывод о востребованности и универсальности метода. Процесс воздействия плазмы способствует улучшению контакта между фазами, без снижения свойств самих волокон. Поверхность подвергается травлению - удаляется аппрет из эпоксидной смолы - увеличивается шероховатость. Анализ химического состава поверхности показал образование полярных кислородных групп, что приводит к увеличению поверхностной энергии углеродного волокна [30]. Свойства композиционных материалов на основе обработанных атмосферной плазмой углеродных волокон отображают в работе [33]. Атмосферная плазменная обработка с использованием смеси кислорода с углекислым газом или угарным газом может осуществляться для обработки УВ к полициануратным композитам. Все три газа улучшают смачиваемость полимерной смолой благодаря образованию кислородных и карбоксильных групп. [34,35] Прочность связи наполнителя и матрицы композитов существенно возрастает после короткого воздействия атмосферной плазмы на смеси гелий/кислород, таким образом, что адгезионные соединения демонстрируют разрушения исключительно когезионного характера (в полимерной матрице). В случае композиционных материалов типа УВ/эпоксидная смола прочность на сдвиг и прочность на расслоение увеличиваются более чем на 50 %. Также увеличивается износостойкость. Улучшения в прочности связи обусловлены включением кислородосодержащих и карбоксильных функциональных групп. [36] В качестве полимерной матрицы для УВ, обработанных в кислородной

плазме, могут успешно использоваться полиимиды. Так в работе [32] изучено влияние обработки углеродных волокон на основе ПАН плазмой кислорода/гелия при атмосферном давлении на их прочность при растяжении и адгезию к полиимиду. Плазменная обработка не влияет на прочность при растяжении коротких и приводит к снижению прочности при растяжении длинных углеродных волокон. Обработанные углеродные волокна имеют повышенную шероховатость поверхности и высокую поверхностную концентрацию кислорода. Концентрация поверхностных кислородсодержащих групп достигает максимального значения после плазменной обработки углеродных волокон в течение 32 секунд. Плазменная обработка приводит к снижению динамического угла смачивания водой и повышению поверхностной энергии углеродных волокон. Сдвиговая прочность поверхности раздела полимер-волокно увеличивается на 21% после плазменной обработки углеродных волокон в течение 32 сек. Спектр плазменных методов не ограничивается применением плазмы атмосферного давления. Плазмохимическая модификация поверхности в вакууме УВ (марки УКН-500) осуществляется на лабораторной установке, позволяющей получить контролируемый химический состав плазмы при давлении порядка 100 Па на частоте 40,68 МГц, в интервале времен от 1 до 10 минут [37]. Анализ полученных данных свидетельствует об увеличении удельной поверхности волокна за счет удаления слабосвязанного слоя пироуглерода, наведения активных центров, прививки функциональных групп определенной природы. Воздействие плазмы затрагивает только поверхностные слои волокна, не затрагивая объема. Это обусловлено тем, что интенсивность плазмы на поверхности выше, чем у других ионизирующих излучений. Полученные данные свидетельствуют о том, что достижение высокой адгезии не является достаточным условием повышения сдвиговой прочности углепластика. Исследовано влияние обработки кислородной плазмой УВ на свойства границы раздела в композитах на основе эпоксидных смол [38]. Поверхностные характеристики УВ охарактеризованы методами рентгеноэлектронной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, динамического механического термического анализа, динамическим определением угла смачивания и определением прочности при отслаивании. Установлено, что при обработке плазмой значительно увеличивается содержание поверхностных кислородсодержащих групп на углеродных волокнах. Плазменная обработка проводилась в высокочастотном индукционном разряде (13,56 МГц) плазменный генератор с мощностью 1000 Вт в режимах 1, 3, 5, 7 минут. Максимальные показания на межслоевую прочность соответствовали режиму трехминутной кислородной обработки. В работе [39] изучается влияние углеродных нановолокон, обработанных плазмой кислорода на трибологические свойства тканых композитов эпоксидных, содержащих углерод с абсорбированным маслом. Химические изменения на поверхности тканых углеродных волокон,

обработанных кислородной плазмой, определяли рентгеноэлектронной спектроскопией. Испытания на износ способом шар-на-диске проводили на необработанных и обработанных плазмой композитах, которые полностью абсорбировали масло. Установлено, что на поверхности углеродных волокон, обработанных плазмой, образуются карбонильные функциональные группы. Коэффициент трения и скорость износа композитов были ниже, чем у необработанных. Изучение с помощью сканирующего электронного микроскопа изношенных поверхностей композитов показало, что улучшение износостойкости обработанных композитов связано с повышенной адгезией, вызываемой карбонильными группами. На динамические механические свойства композитов, содержащих УВ, влияет, как и метод обработки, так и условия отверждения. В работе [40] углеродные волокна обрабатывают низкотемпературной аммониевой плазмой и при действии микроволновых излучений смешивают на воздухе с эпоксидной смолой. Проведены исследования методами рентгеноэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии на содержание карбокси- и аминогрупп, также исследована шероховатость поверхности обработанных УВ, обсуждено их влияние на адгезионные свойства на границе раздела фаз в получаемых композитах. Тестирование методом динамического механического термического анализа показывает, что КМ, отвержденные за 15 минут при действии микроволновых излучений, имеют более низкий тангенс угла диэлектрических потерь и более высокую температуру стеклования по сравнению с композитами, отверждаемыми на воздухе в течение 1 суток. Соответственно модуль угла диэлектрических потерь составляет 10,9 и 6,5 ГПа. Отвержденные на воздухе композиты - стеклообразные. Сделан вывод, что обработка микроволновыми излучениями увеличивает адгезию на границе раздела и значительно ускоряет отверждение композита. Достаточно широко применяется барьерный разряд в модификации УВ. Так в [41] исследовано влияние обработки плазмой и азотной кислотой углеродных волокон на механические свойства термопластичных композиций. Углеродные волокна на основе полиакрилонитрила были обработаны азотной кислотой и барьерным разрядом для улучшения межфазной адгезии волокон и термопластичной матрицы, при этом улучшились механические свойства, в частности прочность при растяжении термопластичных композиций. В работе [42] исследована однородная форма диэлектрического барьерного разряда, являющаяся весьма перспективным источником однородной низкотемпературной плазмы атмосферного давления в различных плазмообразующих газах, в том числе и в воздухе для обработки полимерных поверхностей. Исследован широкий круг актуальных практических приложений связанных с модификацией поверхностей полимерных материалов низкотемпературной плазмой, для которых использование однородного барьерного разряда является весьма удобным способом однородной обработки

поверхности при атмосферном давлении. Детально рассмотрен вопрос электрофизической обработки лабораторных образцов полимерных объемных структурированных матриц, показана возможность обработки внутренних пор матриц плазмой однородного барьерного разряда. Показано, что в результате плазмохимической обработки возможно увеличение смачиваемости образца до величин необходимых для их практического биомедицинского применения. Также продемонстрировано, что после обработки показатели приживаемости живых клеток в обработанных матрицах не ухудшаются, что дает возможность их реального применения в медицинских целях. Важным результатом этих исследований является новая оригинальная методика обработки биомедицинских полимерных матриц, готовая к практическому внедрению. Высокочастотный разряд применялся в [43], где кислородной и аммиачной плазмой обрабатывались углеродные волокна, основанные на ПАН, используемые в композитах с бисмалеимидной матрицей. На основании экспериментов данной работы можно заключить, что кислород и аммиак, в качестве плазмообразующих газов дают положительный эффект в развитии поверхности и улучшении сцепления между углеродными волокнами и бисмалеимидной смолой. Аммиачная плазма представляется оптимальным вариантом в повышении адгезии, не вызывая нежелательного снижения прочности волокна. Кислородная плазма же демонстрирует больший эффект травления поверхности нежели аммиак. Установлено, что изменение режимов плазменной обработки может способствовать различным механизмам адгезии. Для кислородной плазмы характерно улучшение уровня механического формирования поверхности: повышение смачиваемости поверхности и появление химических связей являются основой повышения адгезии в композиционном материале. Характерные для аммиачной плазмы химическая связь между аминогруппами и бисмалеимидной смолой и повышенная поверхностная энергия являются двумя важными факторами в осуществлении адгезии в композитах углеродное волокно/бисмалеимидная смола. Исследована возможность модификации плазмохимическим нанесением фторполимерных покрытий на углеродные волокна [44]. Исследована полимеризация тетрафторэтилена (ТФЭ) и октафторциклобутана (ОФЦБ) на углеродных волокнах, на основе которых далее формировался композиционный материал с политетрафторэтиленовой (ПТФЭ) матрицей. На основе этой работы установлено уплотнение граничных слоев в композите при использовании волокон с покрытием, уменьшение пористости, дефектности композита и, как следствие, повышение его физико-механических, прочностных характеристик, теплопроводности, электропроводности. Плазмохимическая обработка образцов проводилась в тлеющем ВЧ-разряде частотой 5,28 МГц, при давлении 15 - 20 Па в течение 10-30 мин на установках ВУП-4 и УВН. Реактор представляет собой канал прямоугольного сечения шириной 8,5 см, высотой 5 см (межэлектродный

зазор) и длиной 12 см, образованный верхним (ВЧ) и нижним (заземленным) электродами из нержавеющей стали. Реактор помещен в вакуумную камеру. Газ (ОФЦБ или ТФЭ) подается через фторопластовую трубку с боковыми отверстиями. Подача газа дозируется натекателем. Нижний, заземленный электрод служит также подложкой для размещения образцов. Стоит отметить, что среди методов модификации УВ не рассматривается применение высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазмы пониженного давления. Однако стоит отметить, что в работе [45] исследовано влияние плазменной обработки в ВЧЕ разряде на свойства арамидных волокон. Установлено, что образцы после модификации показывают тенденцию к увеличению смачиваемости за счет образования функциональных групп на поверхности волокон. Смачиваемость эпоксидной смолой повышается в среднем на 40%, что увеличивает адгезионную способность арамидного волокна к полимерным связующим. Исследована физико-химическая связь арамидных волокон с матрицей. Как основной критерий качества связи компонентов элементарной ячейки КМ рассматривалась сила разрушения связи армирующего волокна с эпоксидной матрицей. Установлено, что ВЧЕ плазменная обработка при пониженном давлении увеличивает прочность связи волокна с матрицей при создании КМ на 30%. Установлено повышение смачиваемости волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) эпоксидной смолой после ВЧЕ плазменной обработки при пониженном давлении [46]. По сравнению с контрольными образцами высота капиллярного поднятия эпоксидной смолы у обработанных образцов повышается до 86 %. Улучшение взаимодействия на границах раздела волокно/матрица, и повышение свойств КМ показали испытания на изгиб и сдвиг [47]. После плазменной обработки волокна марки SK-60 прочность КМ при изгибе повысилась в 3 раза, а для КМ на основе волокон марки SK-75 в 2,5 раза, сдвиговая прочность при тех же условиях получения КМ возросла в 2,65 и в 1,5 раза соответственно. Таким образом, анализ трудов по обработке, в частности, СВМПЭ и арамидных волокон свидетельствует об эффективности применения ВЧЕ плазменной модификации и в случае УВ. Обобщая методы плазменной обработки плазмой при различных режимах, следует отметить, что модификация плазмой является более экономичной и экологически безопасной технологией, не приводящей к деструкции материалов, а использование ВЧЕ разряда при модификации УВ может открыть новые перспективы использования этой технологии.