

Е. А. Сергеева, Ю. А. Букина, А. Р. Ибатуллина

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Ключевые слова: Прочность, относительное удлинение, волокно, сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), плазменная обработка.

Для установления влияния плазменной обработки на физико-механические свойства СВМПЭ волокна определяли прочность на растяжение и относительное удлинение образцов волокна, обработанных плазмой в различных режимах. Установлено, что при обработке СВМПЭ волокон неравновесной низкотемпературной плазмой (ННТП) в оптимальном режиме, в среде аргона, не происходит существенного ухудшения прочностных характеристик, что важно для сохранения высоких исходных свойств СВМПЭ волокна при создании композиционных материалов.

Keywords: Strength, elongation, fiber, ultra high molecular polyethylene(UHMPE), plasma treatment.

To establish the effect of plasma treatment on the physical and mechanical properties of UHMPE fibers measured tensile strength and elongation of fiber samples treated with plasma in various modes. Found that the processing of UHMPE fibers nonequilibrium low-temperature plasma (NLTP) in the optimal range, in an argon atmosphere, there is no significant deterioration in the strength characteristics, which is important to maintain high initial properties of UHMPE fibers to create the composite materials.

Многие технологические процессы текстильной и легкой промышленности, а также ряда других отраслей-потребителей синтетических волокон и нитей, имеют своей целью модифицирование свойств поверхности волокон и нитей, улучшения их физико-механических показателей при сохранении других характеристик. В качестве альтернативы традиционным методам модификации волокнистых материалов особую значимость приобретают плазменные методы обработки, представляющие собой воздействие на материалы плазмы газовых разрядов: тлеющего, барьерного, коронного, искрового, дугового, высокочастотного и сверхвысокочастотного. Они позволяют направленно изменять структуру волокнообразующего полимера с целью изменения физико-механических, поверхностных и эксплуатационных свойств волокон. Для модификации синтетических волокнистых материалов все чаще применяют высокочастотные (ВЧ) разряды. Незначительный процент ультрафиолетовой составляющей плазмы ВЧ емкостного (ВЧЕ) разряда позволяет производить модификацию материалов без их деструкции и достигать высокой устойчивости плазменного эффекта [1].

Авторами работы были проведены исследования по установлению влияния плазменной обработки на изменение физико-механических характеристик СВМПЭ волокон. Обработка образцов ткани осуществлялась на экспериментальной ВЧЕ плазменной установке, описанной в работе [2].

Исследование прочности на растяжение и относительного удлинения исходных и обработанных образцов СВМПЭ волокон производилось на разрывной машине РМ-50. Результаты серии экспериментов демонстрируют несхожесть картин разрушения для различных образцов исходных волокон, что свидетельствует о неоднородности структуры филаментов в волокнах.

Примеры трех основных картин разрушения в виде диаграмм «прочность - относительное удлине-

ние» для необработанных волокон представлены на рисунках 1-3.

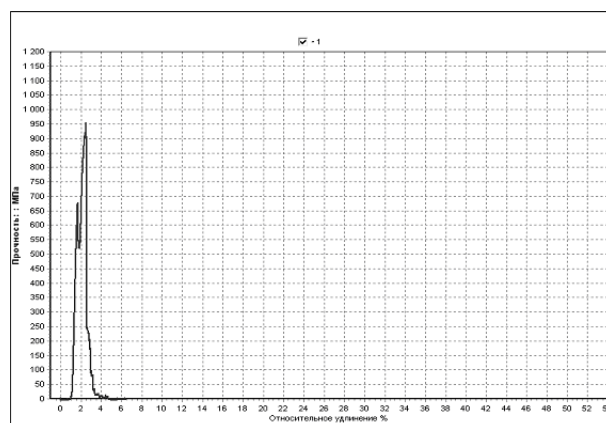


Рис. 1 - Характер кривой разрушения исходного СВМПЭ волокна (1)

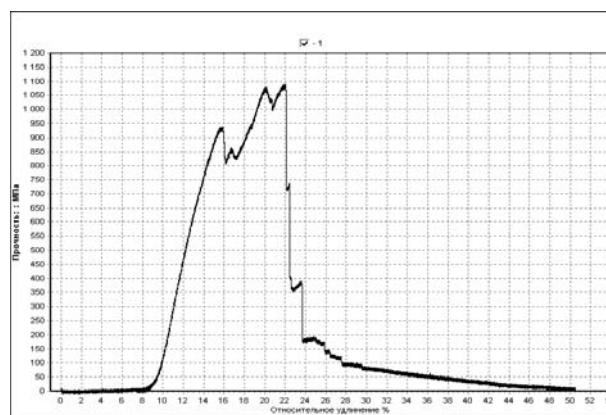


Рис. 2 - Характер кривой разрушения исходного СВМПЭ волокна (2)

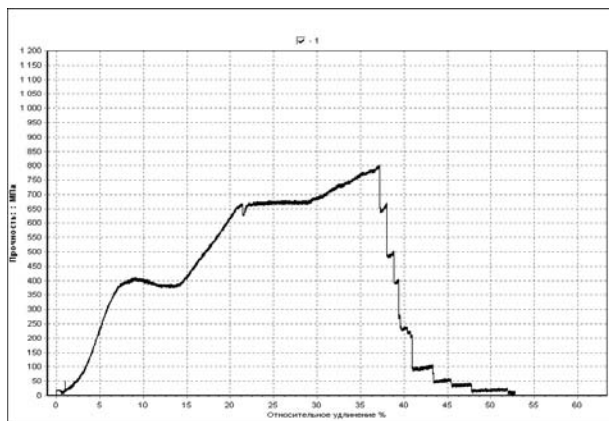


Рис. 3 - Характер кривой разрушения исходного СВМПЭ волокна (3)

На рисунке 1 кривая соответствует образцу (1) высокой жесткости с одноэтапным хрупким характером разрушения (эластическая деформация практически отсутствует), где предел прочности составляет 950 МПа, относительное удлинение – менее 3%.

Согласно рисунку 2, результаты испытаний на разрыв образца (2) представляют собой деформационную кривую с упругой и эластической деформацией, при этом упругая деформация составляет большую часть общей деформации, а в конечном итоге, наблюдается хрупкое разрушение, в этом случае предел прочности приближается к 1100 МПа, относительное удлинение возрастает до 22%. Рисунок 3, образец (3) демонстрирует кривые нагружения со значительной зоной упругой и эластической деформации и наблюдаемой многостадийной фазой разрушения, где предел прочности составляет 800 МПа, а относительное удлинение 37%.

Результаты серии экспериментов показывают, что изменение прочности волокон находится в пределах 770 - 1100 МПа, и связано, по-видимому, с различной структурой филаментов на различных участках по длине волокна (табл. 1).

Таблица 1 - Изменение прочности σ и удлинения ϵ для различных образцов исходного волокна (D 800)

№ п/п	Модуль упругости E , МПа	σ_n , МПа	$\sigma_{пр}$, МПа	ϵ_n , %	$\epsilon_{пр}$, %
1	670,0	675,0	950,0	2,0	2,5
2	149,2	925,0	1075,0	15,5	22,0
3	80,0	400,0	800,0	7	37,0
4	116,6	700,0	770,0	11,5	19,0
5	150,0	600,0	950,0	8,0	28,0
6	166,6	500,0	1025,0	6,5	21,0
7	160,0	640,0	960,0	4,5	11,0
ср	213,2	634,2	932,8	7,6	20,1

Упругая деформация для всех типов кривых обеспечивается, на наш взгляд, достаточной степенью ориентации макромолекул, их конформацией и стереорегулярностью. Хрупкое разрушение волокон

связано, вероятно, со сверхориентированным состоянием на некоторых участках волокна, возникшем в результате неравномерности технологического процесса получения волокон.

Колебания прочности волокон и различный характер кривых при растяжении, вероятно, связаны со следующими факторами:

- различное количество филаментов в волокне, их разный диаметр по длине и, как следствие, неоднородный диаметр самого волокна по длине и разная масса волокна на отдельных участках длины (0,0125-0,0148);

- дискретная структура волокна, различный характер надмолекулярной структуры на отдельных участках волокна, возможное наличие дефектов в виде воздушных пустот и примесей, и, как следствие, нарушение сплошности структуры;

Вид деформационных кривых, обработанных в плазме ВЧЕ – разряда пониженного давления в среде аргона, имеет иной характер: наблюдается значительная зона упругой деформации. Кривые имеют либо одну, либо несколько зон пластической деформации, при этом в случае одной зоны волокно не способно рассеивать избыточную энергию и наблюдается хрупкое разрушение.

Волокна, обработанные при различных режимах, характеризуются как большей, так и меньшей зоной пластической деформации (таблица 2), но несколько меньшим значением предельного напряжения, за исключением режима: $J_a=0,5$ А, $U_a=4,5$ кВ, где предел прочности существенно снижается – до 465 МПа.

Таблица 2 - Изменение прочности и удлинения для образцов волокна D 800, обработанных ННТП в различных режимах

Режимы обработки	Модуль упругости E , МПа	σ_n , МПа	$\sigma_{пр}$, МПа	ϵ_n , %	$\epsilon_{пр}$, %	Упругость S_y , %
$J_a=0,5$ А $U_a=2,5$ кВ $\tau=180$ с	150,9	800,0	950,0	9,0	11,0	64,4
$J_a=0,5$ А $U_a=4,5$ кВ $\tau=180$ с	72,3	465,0	465,0	7,0	7,0	92,0
$J_a=0,7$ А $U_a=5$ кВ $\tau=180$ с	86,0	580,0	800,0	10,5	38,0	66,0

Необходимо отметить, что при обработке волокон в оптимальном по изменению капиллярных свойств режиме, при $J_a=0,7$ А, $U_a=5$ кВ, предел прочности находится в диапазоне, обнаруженном для предела прочности исходных СВМПЭ волокон, что позволяет утверждать, что активация СВМПЭ волокон в оптимальном режиме не приводит к ухудшению их физико-механических свойств, наибольшее значение прочности наблюдается в режиме $J_a=0,5$ А, $U_a=2,5$ кВ [3, 4].

В режиме обработки $J_a=0,5A$; $U_a=4,5kV$; $\tau=180c$, наблюдается в основном только упругая часть кривой деформации, а разрушение происходит по типу пучка, при этом прочность на различных образцах может изменяться от 470 – 800 МПа. При параметрах $J_a=0,5A$; $U_a=2,5kV$; $\tau=180c$, на кривых нагружения кроме упругой деформации наблюдается участок текучести, максимальная прочность на различных образцах изменяется от 825 - 950 МПа. В режиме $J_a=0,7A$; $U_a=5kV$; $\tau=180c$, наблюдается более значительная зона пластической деформации. При этом максимальное напряжение, которое способно выдерживать волокно составляет 800 МПа, что, как было указано выше, лежит в диапазоне значений предела прочности исходных СВМПЭ волокон.

Характер деформационных кривых для образцов, подвергнутых обработке в ВЧЕ – разряде пониженного давления в среде аргона, можно, предположительно, объяснить следующими факторами:

- нарушением сплошности поверхностного слоя (его дефектностью) за счет травления, приводящего к уменьшению массы и, как следствие к снижению прочности;
- разрывом связей в поверхностном нанослое с деполимеризацией;
- наличием напряженного межфазного состояния, при низкоэнергетической ионной имплантации, приводящей к возникновению микротрещин и снижению прочности;
- конформацией молекул вокруг одинарных связей (-C-C-) и разупорядочиванием надмолекулярной структуры;
- различной степенью «сшивки», образующихся при ионной бомбардировке свободных радикалов.

Эти факторы приводят к некоторому снижению прочности и ее колебаниям в диапазоне 465-950 МПа при различных режимах обработки.

При обработке СВМПЭ волокон в различных плазмообразующих газах, в режиме, способствующем сохранению максимальной прочности в среде аргона, установлено изменение физико-механических показателей, аналогичное обнаруженному для полипропиленовой нити.

Характер деформационных кривых для образцов, подвергнутых обработке в ВЧЕ – разряде пониженного давления в среде различных плазмообразующих газов, представлен на рисунке 4.

Согласно рисунку 4, при ННТП обработке в смеси плазмообразующих газов аргон – воздух, наблюдается наиболее существенное снижение прочности. Очевидно, что активация поверхности при использовании смеси газов аргон-воздух происходит в результате бомбардировки низкоэнергетическими ионами плазмы, как за счет возникновения долгоживущих свободных радикалов при ионной имплантации, способных реагировать с кислородом воздуха после обработки, так и за счет присутствия химически активного газа, способствующего окислению поверхностного нанослоя волокна уже в процессе обработки. Такие плазмохимические изменения приводят к снижению прочности СВМПЭ волокон.

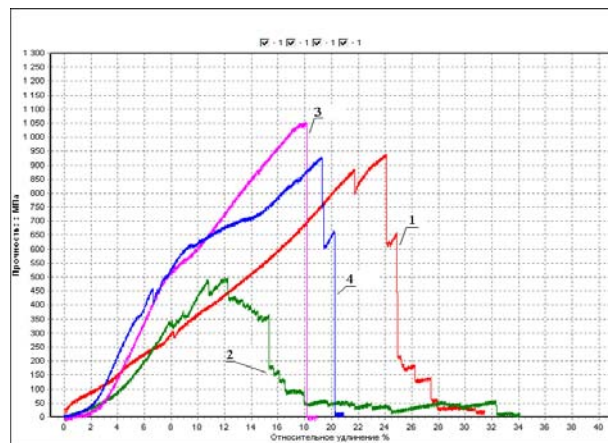


Рис. 4 - Кривые разрушения СВМПЭ волокон, обработанных в различных плазмообразующих газах: 1 - $J_a=0,5 A$, $U_a=2,5 kV$, $\tau=180 c$, $P=26,6 Pa$, $G=0,04 g/c$, аргон; 2 - $J_a=0,5 A$, $U_a=2,5 kV$, $\tau=180 c$, $P=26,6 Pa$, $G=0,04 g/c$, аргон/воздух; 3 - $J_a=0,5 A$, $U_a=2,5 kV$, $\tau=180 c$, $P=26,6 Pa$, $G=0,04 g/c$, аргон/пропан-бутан; 4 - $J_a=0,5 A$, $U_a=2,5 kV$, $\tau=180 c$, $P=26,6 Pa$, $G=0,04 g/c$, аргон/азот

Присутствие в плазмообразующем газе пропан-бутана приводит к повышению прочности, вероятно, за счет прививки ионов плазмообразующего газа к возникающим свободным радикалам в поверхностном слое СВМПЭ волокон. В результате формируются сшитые структуры на поверхности, происходит улучшение физико-механических свойств, повышается гидрофобность поверхности.

Таким образом, для обработанных в ВЧЕ-разряде волокон характерно отсутствие ярко выраженного хрупкого характера разрушения. Разрушение сопровождается большей зоной пластической деформации, а в конечном итоге также происходит по схеме пучка. Данный характер, вероятно, связан с оптимальным соотношением возникающих в тонком поверхностном слое поперечных связей в макромолекулах СВМПЭ при ННТП обработке и гибкостью макромолекул во внутренних слоях филаментов. При обработке в плазмообразующем газе аргон-азот прочность СВМПЭ волокон снижается до 500 МПа, а при использовании в качестве плазмообразующего газа аргон-пропан-бутан прочность СВМПЭ волокон возрастает до 1050 МПа (происходит увеличение прочности в среднем на 15% по сравнению с исходным волокном). Установлено, что при обработке СВМПЭ волокон ННТП в оптимальном режиме, в среде аргона, не происходит существенного ухудшения прочностных характеристик, что важно для сохранения высоких исходных свойств СВМПЭ волокон при создании композиционных материалов.

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

Литература

- 1.Сергеева, Е.А. Влияние высокочастотного разряда пониженного давления на свойства ВВМПЭ волокон / Е.А. Сергеева.

- геева, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. - №2. - С. 84-89.
- 2.Абдуллина, В.Х. Влияние плазмоактивации на фиксацию наночастиц серебра на поверхности полипропиленового волокна / В.Х. Абдуллина, Е.А. Сергеева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 3. – С. 53 – 56.
- 3.Сергеева, Е.А. Изменение массы, деформационных и термических свойств плазмоактивированных полиэтиленовых волокон / Е.А. Сергеева, И.А. Гришанова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2010. - № 3 (14).- С. 90-101.
- 4.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.

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