

Е. А. Сергеева, А. Р. Ибатуллина, А. А. Хубатхузин

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН

Ключевые слова: полиэтиленовое волокно, термостойкость, деструкция.

Исследованы термические характеристики сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых (СВМПЭ) волокон, тканей и композиционных материалов (КМ) на их основ до и после воздействия на них высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда в неравновесной низкотемпературной плазме (ННТП) пониженного давления. Выявлено смещение температуры начала интенсивной термодеструкции в высокотемпературную область для различных плазмообразующих газов.

Keywords: polyethylene fiber, thermal stability, degradation.

Thermal characteristics of ultra high molecular polyethylene (UHMPE) fibers, fabrics and CM based on them before and after impact on them high-frequency capacitance (HFC) discharge in a low pressure non-equilibrium low-temperature plasma (NLTP) have been investigated. Displacement of intensive thermal destruction start temperature for different plasma-forming gases was detected.

Известно, что максимальные температуры эксплуатации для высокопрочного высокомолекулярного (ВВПЭ) волокна, рекомендуемые изготовителем, составляют 90-140 °С. При более высоких температурах нарушается устойчивость надмолекулярной структуры волокна и аморфно-кристаллического строения филаментов, из которых состоит волокно, что приводит к его разупрочнению.

С целью определения оптимальной температуры термообработки, при которой сохраняются высокие исходные физико-химические свойства ВВПЭ-волокна, а матрица после отверждения смоляной её части приобретает прочностные свойства, близкие к предельным, проведены эксперименты с применением СВМПЭ волокон SK-75 (Голландия) и П-1 (28 текс, Россия) при создании КМ. В качестве матрицы применяли эпоксидную смолу «ЭПИКОТ 828» с отвердителем аминного типа. Данный эксперимент выполнялся сотрудниками ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН в рамках совместных НИР.

В процессе термообработки установлены критические температуры, при которых начинаются структурные изменения волокон, сопровождающиеся резким «сжеживанием» волокна. Для волокна П-1 (28 текс) эта температура составила ~115 -150 °С, а для волокна SK-75 ~140 -170 °С.

Исследования термостойкости ВВПЭ волокон показали, что в диапазоне температур от 90 до 130 °С возникает слабо заметное сокращение волокон. При нагреве свыше 130 °С волокна П-1 и SK-75 начинают укорачиваться с разной скоростью и относительным сокращением.

Относительное сокращение (relative reduction Rr) определяли по формуле:

$$Rr = \frac{\Delta l \cdot 100}{l},$$

где Δl – величина, на которую волокно сократилось в процессе термообработки; l – исходная длина волокна между заделками (202 мм).

В экспериментах интерес представляла сила, которая приводила к сокращению волокон. В

процессе полимеризации матрицы в готовом композите могут возникнуть остаточные напряжения, изменяющие свойства композита. Для оценки силы сокращающей волокно, использовали грузы, которые подвешивали на образцы во время термообработки. Грузы выбирали, начиная с 55 г. Эксперименты показали, что при повышении температуры такой груз недостаточен. Его увеличили до 110 г, т.е. в два раза. Полученные для этих грузов данные по укорачиванию образцов при различных температурах позволили построить графики, отражающие зависимость сокращения волокон от воздействия нагрузки и температуры одновременно [1].

Предполагали линейную зависимость сокращающей силы от температуры и, используя экстраполяцию, получили приблизительную нагрузку на волокна. Она оказалась равной ~220 г.

Важно отметить, что после окончания термообработки, в процессе охлаждения образцы немедленно, скачком начинали удлиняться. Конечный результат удлинения образцов фиксировали, когда температура в открытом термощкафу опускалась до 50 °С.

Испытания предела прочности образцов позволили установить максимумы термообработки образцов, находившихся под нагрузкой. Для волокна SK-75 он составил 150 °С, для волокна П-1 (28 текс) – 140 °С [2].

Таким образом, результаты экспериментов показали наличие в волокне результирующих внутренних напряжений, которые необходимо учитывать при создании композиционных материалов, армированных ВВПЭ волокнами и использовании их в качестве конструкционных.

При исследовании термических характеристик методом ДСК и ТГА исходных СВМПЭ волокон и обработанных в плазме в различных плазмообразующих газах в оптимальных режимах (по капиллярности), установлено, что пики плавления и перекристаллизации наблюдаются в тех же областях, что свидетельствует о сохранении внутренней структуры волокна, но пики

термодеструкции смещаются в более высокотемпературную область (табл. 1).

Таблица 1 - Термические характеристики СВМПЭ волокон (ДСК)

Характеристика образца	Экзоэффекты в интервале температур, °С	Начальная температура эффекта, °С	Характер экзоэффектов
$U_a=5\text{кВ}$; $J_a=0,7\text{А}$; $P=26,6\text{Па}$; $G=0,04\text{г/с}$; $\tau=3\text{мин}$. Аргон 70%, воздух 30%.	380-500	385,1	Выраженные 1-3 эффекта
$U_a=5\text{кВ}$; $J_a=0,3\text{А}$; $P=26,6\text{Па}$; $G=0,04\text{г/с}$; $\tau=3\text{мин}$. Аргон 70%, пропан-бутан 30%.	400-500	410,3	«-»
$U_a=5\text{кВ}$; $J_a=0,7\text{А}$; $P=26,6\text{Па}$; $G=0,04\text{г/с}$; $\tau=3\text{мин}$. Аргон	390-500	396,5	«-»
$U_a=3\text{кВ}$; $J_a=0,5\text{А}$; $P=26,6\text{Па}$; $G=0,04\text{г/с}$; $\tau=3\text{мин}$. Аргон 70%, азот 30%.	370-480	377,0	«-»
Контрольный (Китай)	320-475	350,4	Множество экзоэффектов

Данные ДСК и ТГА показывают, что плазмоактивированные СВМПЭ волокна обладают большей термостойкостью, так, в режиме $U_a=5\text{кВ}$; $J_a=0,3\text{А}$; $P=26,6\text{Па}$; $G=0,04\text{г/с}$; $\tau=3\text{мин}$, аргон 70%, пропан-бутан 30%, способствующем гидрофобизации и упрочнению поверхности, температура термодеструкции повышается на 60°C . Однако при обработке в оптимальном режиме в среде аргона также повышается температура начала термодеструкции на 46°C [3].

Согласно данным таблицы 1, смещение температуры начала интенсивной термодеструкции в высокотемпературную область наблюдается для всех используемых плазмообразующих газов, в зависимости от состава газа это преимущественно связано: с упорядочением наноструктуры и появлением термостойких групп после выноса на воздух (аргон), формированием термостойких групп в процессе обработки (аргон-азот, аргон-воздух), образованием сшитых структур на поверхности (аргон-пропан-бутан).

Для установления влияния параметров плазменной обработки на термическое поведение ткани из СВМПЭ волокон D800 провели исследование, при варьировании U_a от 1,5 до 7,5 кВ, J_a от 0,3 до 0,7 А, τ от 60 с до 600 с (рис. 1-3).

Термические исследования ткани из СВМПЭ волокон проводили для смеси плазмообразующих

газов аргон-азот. Интерес представляла данная смесь плазмообразующих газов, как наиболее активирующая поверхность (по данным для ПП нити). Ранее установлено, что ННТП обработка в данной смеси плазмообразующих газов практически не приводит к снижению прочности СВМПЭ волокна.

Повышение термостойкости волокон и ткани необходимо для получения легких КМ с повышенными температурами эксплуатации.

На кривых ДСК образцов тканей из СВМПЭ волокон можно выделить три основных пика. Эндотермический пик ($\sim 150^\circ\text{C}$), который соответствует показателю температуры плавления полимера. Эндотермические пики, полученные на кривых ДСК показывают, что существенных отличий температуры плавления у контрольного образца и образцов обработанных ННТП в смеси плазмообразующих газов аргон-азот в соотношении 70%:30% нет. Это свидетельствует о том, что плазменная обработка не влияет на состав внутренней цепи волокнообразующего полимера. Второй пик – экзотермический ($\sim 208\text{--}215^\circ\text{C}$) соответствует области перекристаллизации полимера, когда масса полимера на кривых ТГА увеличивается. Его положение зависит от надмолекулярной структуры образцов. Здесь наблюдаются небольшие отличия между контрольным образцом и плазмообработанными волокнами. Третья область – это группа экзотермических пиков, которые соответствуют области интенсивной потери массы полимера [4].

Характер этих пиков у каждого образца отличается (рис. 1-3).

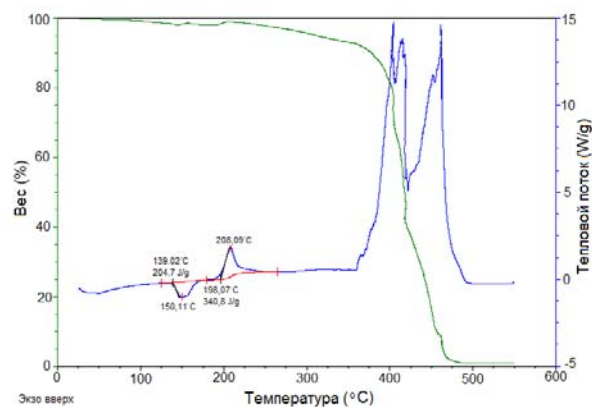


Рис. 1 - ДСК-ТГА исследования ткани из СВМПЭ волокон без плазменной обработки

При изучении хода кривых ТГА ткани из СВМПЭ волокон видно, что вплоть до температуры $\sim 210^\circ\text{C}$ потеря массы практически отсутствует или же является совсем незначительной. В точке температур $\sim 210^\circ\text{C}$ происходит небольшое увеличение массы. Это, скорее всего, объясняется окислением молекул СВМПЭ в процессе термического воздействия на полимер. Далее начинается процесс медленной потери массы и в зависимости от режима плазменного воздействия

имеются отличия между контрольным и плазмообработанными образцами.

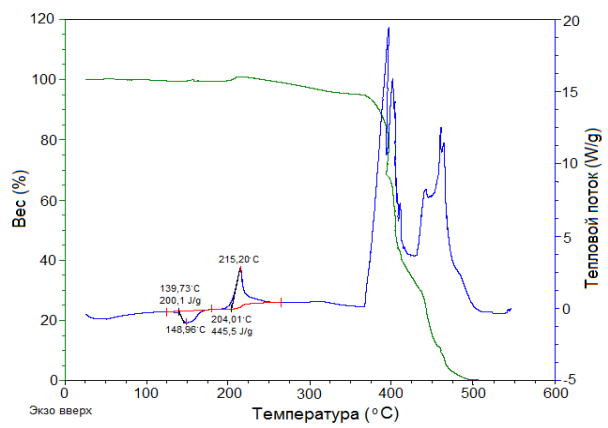


Рис. 2 - ДСК-ТГА исследования ткани из СВМПЭ волокон, обработанных ННТП плазмой в смеси плазмообразующих газов аргон-азот 70% : 30% ($U_a = 7,5$ кВ; $J_a = 0,3$ А; $\tau = 60$ с; $P = 26,6$ Па; $G = 0,04$ г/с)

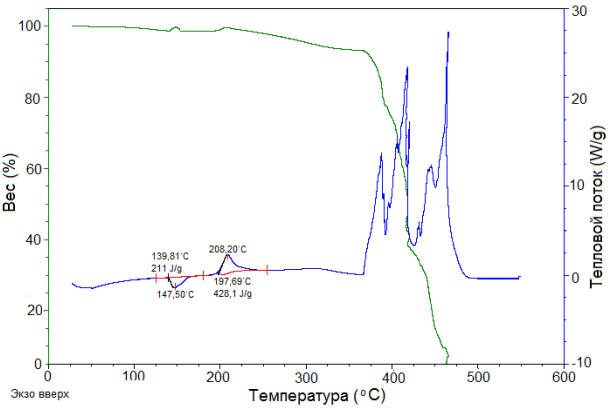


Рис. 3 - ДСК-ТГА исследования ткани из СВМПЭ волокон, обработанных ННТП плазмой в смеси плазмообразующих газов аргон-азот 70% : 30% ($U_a = 2,5$ кВ; $J_a = 0,4$ А; $\tau = 420$ с; $P = 26,6$ Па; $G = 0,04$ г/с)

Определено, что в режиме $U_a=7,5$ кВ; $J_a=0,3$ А; $\tau=60$ с; $P=26,6$ Па; $G=0,04$ г/с потеря веса на 2,5% происходит при температуре 296 °С, в то время как у контрольного образца это происходит при температуре 260 °С (рис.2). Данный процент потери массы обычно связывают с удалением легколетучих примесей, остающихся в волокнах в процессе их получения, которые в процессах плавления и перекристаллизации полимера под действие температуры, до начала процесса интенсивной термодеструкции, выталкиваются на поверхность образцов. Следовательно, в найденном режиме процессы перекристаллизации затруднены, вероятно, за счет формирования более совершенных надмолекулярных структур при обработке ткани в ВЧЕ-разряде пониженного давления в данном режиме.

У всех образцов процесс медленной потери массы происходит до температуры ~400 °С, затем начинается процесс интенсивной потери массы, где температурные показатели, соответствующие определенным значениям потери веса каждых

образцов, находятся примерно в одном числовом уровне.

В таблице 2 представлены тепловые эффекты разложения ткани из СВМПЭ волокон обработанных ННТП в смеси плазмообразующих газов аргон-азот в отношении 70% : 30% и контрольного образца.

Тепловые эффекты разложения, соответствующие пикам плавления также свидетельствуют о том, что между плазмообработанной тканью из СВМПЭ волокнами и образцом без плазменной обработки существенных отличий не наблюдается. Что касается пика плавления, то для образцов, обработанных в режиме $U_a=2,5$ кВ; $J_a=0,4$ А; $\tau=420$ с (рис. 3, табл. 3) требуется больше тепла для протекания процесса. По-видимому, данный режим способствует формированию более совершенных кристаллитов и повышению теплостойкости.

Таблица 2 - Тепловые эффекты разложения ткани из СВМПЭ волокон

Режим плазменного воздействия	Без обработки	Смесь плазмообразующих газов аргон-азот в соотношении 70% : 30% $G = 0,04$ г/с; $P = 26,6$ Па									
		$U_a=7,5$ кВ; $J_a=0,3$ А; $\tau=60$ с	$U_a=1,5$ кВ; $J_a=0,7$ А; $\tau=60$ с	$U_a=1,5$ кВ; $J_a=0,3$ А; $\tau=600$ с	$U_a=4,5$ кВ; $J_a=0,5$ А; $\tau=60$ с	$U_a=1,5$ кВ; $J_a=0,5$ А; $\tau=330$ с	$U_a=4,5$ кВ; $J_a=0,3$ А; $\tau=330$ с	$U_a=5,5$ кВ; $J_a=0,4$ А; $\tau=150$ с	$U_a=2,5$ кВ; $J_a=0,6$ А; $\tau=150$ с	$U_a=2,5$ кВ; $J_a=0,4$ А; $\tau=420$ с	$U_a=3,5$ кВ; $J_a=0,4$ А; $\tau=240$ с
$\Delta Q_{пл},$ Дж/г	204,7	200,1	201,5	210,4	203,1	200,2	204,8	202,9	210,5	211,0	206,6
$\Delta Q_{перекр.},$ Дж/г	340,8	448,5	547,9	449,8	481,2	519,5	421,8	476,2	387,5	428,1	426,2

Наибольшее значение выделяемого тепла для первого экзотермического пика перекристаллизации, наблюдается у образцов ткани из СВМПЭ волокон, подвергнутых ННТП в режиме $U_a=1,5$ кВ; $J_a=0,7$ А; $\tau=60$ с (табл. 4.25, рис П.9.1). В этом же режиме, наблюдалось значительное смещение температуры 2,5% потери массы в область высоких значений. Следовательно, под действием плазменной обработки в данном режиме формируются более совершенные надмолекулярные образования, для начала перекристаллизации которых требуется более высокая температура, а сам процесс идет более интенсивно с выделением значительного количества тепла.

Обобщив полученные результаты по ДСК-ТГА исследованиям СВМПЭ волокон, можно утверждать, что ННТП обработка ткани из СВМПЭ волокон в смеси плазмообразующих газов аргон-азот в соотношении 70%:30% в зависимости от режима ВЧЕ обработки может как повысить, так и понизить термостойкость волокон. Наиболее эффективным режимом ВЧЕ обработки в смеси плазмообразующих газов аргон-азот является режим $U_a = 3,5$ кВ; $I_a = 0,4$ А; $\tau = 240$ с; $P = 26,6$ Па; $G = 0,04$ г/с, который позволяет повысить термостойкость волокон. Режим $U_a = 1,5$ кВ; $I_a = 0,7$ А; $\tau = 60$ с; $P = 26,6$ Па; $G = 0,04$ г/с позволяет повысить температуру начала потери массы (2,5%) на 36°C .

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

Литература

1. Сергеева, Е.А. Влияние термообработки на свойства высокопрочных высокомолекулярных полиэтиленовых волокон при создании композиционных материалов / Е.А.

Сергеева, И.Ш. Абдуллин, К.Э. Разумеев // Швейная промышленность. – 2009. - №3. - С.48-49.

2. Сергеева, Е.А. Термообработка волокон при создании перспективных композиционных материалов / Е.А. Сергеева // Прогрессивные технологии в современном машиностроении: сб. статей V межд. науч.-техн. конф. – Пенза: ПДЗ, 2009. - С. 3-5.

3. Сергеева, Е.А. Регулирование свойств полиолефиновых волокон и нитей с помощью неравновесной низкотемпературной плазмы / Е.А. Сергеева // Химические волокна. – 2010. - №3. – С. 24-27.

4. 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.

5. 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.

6. Сергеева, Е.А. Влияние высокочастотного разряда пониженного давления на свойства ВВПЭ волокон / Е.А. Сергеева, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. - №2. - С. 84-89.

© 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; А. А. Хубатхузин – канд. техн. наук, доц. каф. вакуумной техники электрофизических установок КНИТУ, al_kstu@mail.ru.