

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 удлинение» 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 различная 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 $J_a=0,5$ А; $U_a=4,5$ кВ; $\tau=180$ с, 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 волокна при создании композиционных материалов.