

Известно, что максимальные температуры эксплуатации для высокопрочного высокомодульного (ВВПЭ) волокна, рекомендуемые изготовителем, составляют 90-140 °C. 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 «сжиганием» волокна. Для волокна П-1 (28 текс) эта температура составила ~115 -150 °C, а для волокна SK-75 ~140 - 170 °C. Исследования термостойкости ВВПЭ волокон показали, что в диапазоне температур от 90 до 130 °C возникает слабо заметное сокращение волокон. При нагреве свыше 130 °C волокна П-1 и SK-75 начинают укорачиваться с разной скоростью и относительным сокращением. Относительное сокращение (relative reduction R_r) определяли по формуле: $R_r = \frac{Dl - l}{Dl}$, где Dl – 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 термошкафу опускалась до 50 °C. Испытания предела прочности образцов позволили установить максимумы термообработки образцов, находившихся под нагрузкой. Для волокна SK-75 он составил 150 °C, для волокна П-1 (28 текс) – 140 °C [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)

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

Данные ДСК и ТГА показывают, что плазмоактивированные СВМПЭ волокна обладают большей термостойкостью, так, в режиме $U_a = 5 \text{ кВ}$; $I_a = 0,3 \text{ А}$; $P = 26,6 \text{ Па}$; $G = 0,04 \text{ г/с}$; $\tau = 3 \text{ мин}$, аргон 70%, пропан-бутан 30%, способствующем гидрофобизации и упрочнению поверхности, температура термодеструкции повышается на 600С. Однако при обработке в оптимальном режиме в среде аргона также повышается температура начала термодеструкции на 460С [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, I_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 ($\sim 208-215^{\circ}\text{C}$) 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% ($U_a = 7,5 \text{ кВ}$; $J_a = 0,3 \text{ А}$; $\tau = 60 \text{ с}$; $P = 26,6 \text{ Па}$; $G = 0,04 \text{ г/с}$) Рис. 3 - ДСК-ТГА исследования ткани из СВМПЭ волокон, обработанных ННТП плазмой в смеси плазмообразующих газов аргон-азот 70% : 30% ($U_a = 2,5 \text{ кВ}$; $J_a = 0,4 \text{ А}$; $\tau = 420 \text{ с}$; $P = 26,6 \text{ Па}$; $G = 0,04 \text{ г/с}$) Определено, что в режиме $U_a=7,5\text{кВ}$; $J=0,3\text{А}$; $\tau=60\text{с}$; $P=26,6\text{Па}$; $G=0,04\text{г/с}$ потеря веса на 2,5% происходит при температуре 296°C , в то время как у контрольного образца это происходит при температуре 260°C (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 $\sim 400^{\circ}\text{C}$, затем начинается процесс интенсивной потери массы, где температурные показатели, соответствующие определенным значениям потери веса каждого образца, 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 $U_a=2,5\text{кВ}$; $J_a=0,4\text{А}$; $\tau=420\text{с}$ (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%
$G = 0,04 \text{ г/с}$; $P = 26,6 \text{ Па}$	$G = 0,04 \text{ г/с}$; $P = 26,6 \text{ Па}$
$U_a = 7,5\text{кВ}$; $J_a = 0,3\text{А}$; $\tau = 60\text{с}$	$U_a = 1,5\text{кВ}$; $J_a = 0,7\text{А}$; $\tau = 60\text{с}$
$U_a = 1,5\text{кВ}$; $J_a = 0,3\text{А}$; $\tau = 600\text{с}$	$U_a = 4,5\text{кВ}$; $J_a = 0,5\text{А}$; $\tau = 60\text{с}$
$U_a = 1,5\text{кВ}$; $J_a = 0,5\text{А}$; $\tau = 330\text{с}$	$U_a = 4,5\text{кВ}$; $J_a = 0,3\text{А}$; $\tau = 330\text{с}$
$U_a = 5,5\text{кВ}$; $J_a = 0,4\text{А}$; $\tau = 150\text{с}$	$U_a = 2,5\text{кВ}$; $J_a = 0,6\text{А}$; $\tau = 150\text{с}$
$U_a = 2,5\text{кВ}$; $J_a = 0,4\text{А}$; $\tau = 420\text{с}$	$U_a = 3,5\text{кВ}$; $J_a = 0,4\text{А}$; $\tau = 240\text{с}$
$\Delta Q_{\text{пл}}, \text{ Дж/г}$	204,7 200,1 201,5 210,4 203,1 200,2 204,8 202,9 210,5 211,0 206,6
$\Delta Q_{\text{перекр.}}, \text{ Дж/г}$	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 $U_a = 1,5\text{кВ}$; $J_a = 0,7\text{А}$; $\tau = 60\text{с}$ (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 $U_a = 3,5 \text{ кВ}$; $J_a = 0,4 \text{ А}$; $\tau = 240 \text{ с}$; $P = 26,6 \text{ Па}$; $G = 0,04 \text{ г/с}$, который позволяет повысить теплостойкость волокон. Режим $U_a = 1,5\text{кВ}$; $J_a = 0,7\text{А}$; $\tau = 60\text{с}$; $P = 26,6 \text{ Па}$; $G = 0,04 \text{ г/с}$ позволяет повысить температуру начала потери массы (2,5%) на 360С