

ДОСТИЖЕНИЯ ФИЗИКИ, ХИМИИ, ЭЛЕКТРОНИКИ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

УДК 677.494.742.3

ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН

© 2010 В.Х. Абдуллина, Р.С. Давлетбаев

Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева

Поступила в редакцию 17.11.2010

В данной работе проведены исследования влияния плазменной обработки высокочастотного емкостного разряда на полипропиленовые и сверхвысокомолекулярные волокна и нити, с целью активации их поверхности.

Ключевые слова: *сверхвысокомолекулярное полиэтиленовое волокно, полипропиленовая нить, высокочастотный емкостной разряд, низкотемпературная плазменная обработка*

За последнее время значительно расширяется применение в различных отраслях техники полиолефиновых волокон и нитей, в основном полиэтиленовых (ПЭ) и полипропиленовых (ПП). Эти волокна и нити обладают комплексом ценных эксплуатационных свойств, таких как прочность, хемостойкость, устойчивость к истиранию и т.д., что делает их незаменимыми в изготовлении технической продукции и композиционных материалов [1, 2]. Интересной областью применения полиолефиновых волокон является изготовление армированных пластиков, эксплуатируемых при умеренных температурах. Они выгодно отличаются от подобных материалов, полученных с применением других волокон, своим облегченным весом. Это важно для изготовления частей автомобилей, самолетов, ракет, катеров, яхт и других изделий. Волокнистая основа армированных пластиков должна иметь небольшие разрывные деформации.

Большой интерес представляет применение полиолефиновых волокон для изготовления ионообменных тканей, нетканых и фильтрующих материалов, а также композиционных материалов, обладающими уникальными свойствами. В последние годы ведутся исследования по разработке и усовершенствованию технологии получения сверхвысокомолекулярного полиэтиленового (СВМПЭ) волокна, которое обладает высокой прочностью и может применяться в качестве армирующей составляющей в полимерных композиционных материалах [3]. Анализ литературных источников показывает, что полиолефиновые волокна и

нити являются достаточно прочным и дешевым материалом, что делает их незаменимым для изготовления упаковочных и других изделий народного и технического назначения. Но их положительное свойство, как инертность, оборачивается недостатком этих волокон в производстве композиционных и ионообменных фильтрующих материалов.

Для решения проблемы инертности поверхности полиолефиновых волокон и нитей в последние годы применяется высокочастотная (ВЧ) плазменная обработка при пониженном давлении. Этот метод является одним из перспективных направлений в области модификации поверхности полимеров и полимерных материалов и придания им новых свойств. Плазма высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда обладает следующими преимуществами: эффективно и устойчиво изменяет поверхностные свойства образца, не ухудшает объемных (в том числе физико-механических) характеристик, не нагревает материал до температуры, вызывающей его расплавление или деструкцию, коэффициенты диффузии на два порядка выше по сравнению с базовой технологией [4].

В данной статье приведены результаты исследований по модификации ПП и СВМПЭ волокон и нитей ВЧЕ разрядом, с целью активации их поверхности. Модификацию проводили на опытно-промышленной плазменной установке [5] в следующих режимах: напряжение (U_a) 3,5-7 кВ, сила тока на аноде (I_a) 0,3-0,6 А, давление (Р) 26,6 Па, расход плазмообразующего газа (G) 0,04 г/с, время обработки (τ) 1-5 мин. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон и смеси газов аргон-воздух, аргон-азот, в соотношении 70% : 30%.

Абдуллина Венера Хайдаровна, кандидат технических наук, ассистент кафедры материаловедения, сварки и структурообразующих веществ. E-mail: abdullina.venera@gmail.com
Давлетбаев Руслан Сагитович, кандидат химических наук, доцент кафедры материаловедения, сварки и структурообразующих веществ. E-mail: darus@rambler.ru

С целью исследования влияния плазмообразующих газов на поверхностные свойства ПП пленочной нити определяли краевой угол смачивания на поверхности нити (θ) [5]. В качестве

рабочей жидкости использовали воду. Сравнение проводили с контрольным образцом, который не подвергался плазменному воздействию, результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Изменение поверхностных свойств полипропиленовой пленочной нити, обработанной низкотемпературной плазмой (НТП) в разных плазмообразующих газах

№ п/п	Режим плазменного воздействия	Вид плазмообразующего газа	Угол смачивания (θ), град.	Поверхностное натяжение ПП пленочной нити, мДж/м ²
1	без НТП обработки	–	89	19
2	$U_a = 3,5$ кВ; $I_a = 0,4$ А; $P = 26,6$ Па; $G = 0,04$ г/с; $\tau = 240$ с	аргон	51	48
3	$U_a = 3,5$ кВ; $I_a = 0,4$ А; $P = 26,6$ Па; $G = 0,04$ г/с; $\tau = 180$ с	аргон - воздух 70%:30%	38	58
4	$U_a = 4,5$ кВ; $I_a = 0,3$ А; $P = 26,6$ Па; $G = 0,04$ г/с; $\tau = 180$ с	аргон - азот 70%:30%	22	68

В табл. 1 приведены режимы плазменного воздействия, которые делают поверхность ПП пленочной нити наиболее гидрофильной. По значениям краевого угла смачивания и поверхностного натяжения видно, что поверхность нити становится наиболее гидрофильной после обработки ВЧ-разрядом в смеси плазмообразующих газов аргон-азот (70%:30%), на втором месте – аргон-воздух (70%:30%), затем – чистый аргон. Таким образом, на основании полученных результатов можно говорить, что плазменная обработка оказывает влияние на поверхностные

свойства ПП пленочной нити, и в зависимости от режима плазменного воздействия и вида плазмообразующего газа можно направленно изменять поверхностное натяжение полиолефинового материала.

Далее проводились исследования влияния НТП на физико-механические свойства ПП пленочной нити, так как прочностные характеристики являются основными показателями готовой продукции. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Физико-механические испытания ПП пленочной нити

№ п/п	Режим плазменной обработки	Плазмообразующий газ	Разрывное напряжение ГПа	Относ. удлинение (ϵ), %
1	$U_a = 2,5$ кВ; $I_a = 0,6$ А; $P = 26,6$ Па; $G = 0,04$ г/с; $\tau = 180$ с	аргон	0,50	66,69
2	$U_a = 3,5$ кВ; $I_a = 0,4$ А; $P = 26,6$ Па; $G = 0,04$ г/с; $\tau = 180$ с	аргон - воздух 70%:30%	0,49	70,12
3	$U_a = 4,5$ кВ; $I_a = 0,3$ А; $P = 26,6$ Па; $G = 0,04$ г/с; $\tau = 180$ с	аргон - азот 70%:30%	0,48	69,75
4	Без обработки	-	0,47	78,18

Как видно из результатов, представленных в табл. 2, у образцов ПП пленочной нити, подвергнутых воздействию ВЧЕ-разряда пониженного давления, повышаются прочностные показатели, так, например, у образца под номером 1, обработанного в плазмообразующем газе аргон, прочность повышается на 5,5% по сравнению с контрольным; у образца, обработанного в смеси плазмообразующих газов аргон - воздух в соотношении 70%:30% – на 2,4%; у образца, обработанного в смеси газов аргон - азот в соотношении 70%:30% – на 1,5% по сравнению с контрольным образцом.

На основании полученных результатов по регулированию свойств ПП волокон и нитей НТП, представляла интерес активация поверхности СВМПЭ волокон, известных своей инертностью. Для установления зависимости плазменной обработки на СВМПЭ волокна исследовали капиллярность волокон (табл. 3), смачиваемость и капиллярное поднятие материала матрицы по волокну (табл. 4). При плазменной обработке СВМПЭ волокон наилучшие значения смачиваемости и капиллярности достигаются при следующих параметрах НТП: $U_a=5$ кВ, $I_a=0,7$ А, $P=26,6$ Па, $G_{Ar}=0,04$ г/с, $\tau=180$ с.

Таблица 3. Влияние плазменного воздействия на капиллярные свойства СВМПЭ волокон

Волокно	Режим обработки	Высота подъема жидкости, мм	
		без обработки плазмой	после обработки плазмой
SK-75	$U_a=5,0$ кВ; $I_a=0,7$ А; $P=26,6$ Па; $G=0,04$ г/с; $\tau=180$ с	подъема жидкости	260
Pegasus Hseries Fiber		не происходит	250
Отечественное			240

Как видно из результатов, представленных в табл. 3, у образцов СВМПЭ волокон, обработанных ВЧЕ разрядом, происходит активация поверхности, что подтверждается проявлением капиллярных свойств. Это говорит об изменениях поверхностного натяжения волокон.

При создании композитных материалов (КМ) большой интерес представляет быстрая возможность предварительного анализа их свойств, выбора и оценки технологии получения. Одним из методов, который применяется для этих целей, является исследование свойств модельного образца элементарной ячейки КМ в виде отрезка волокна, один конец которого заделан в матрицу. Исследовали смачиваемость многофиламентных СВМПЭ волокон материалом матрицы (ЭД-20 с отвердителем ПЭПА). Волокна использовали в качестве армирующих наполнителей при получении элементарной

ячейки КМ. Волокна применяли как в исходном состоянии поставки, так и после активации их плазмой. Для активирования волокон использовали низкотемпературную неравновесную плазму при пониженном давлении в режиме $U_a=5$ кВ, $I_a=0,7$ А, $P=26,6$ Па, $G=0,04$ г/с, $\tau=180$ с, плазмообразующий газ аргон. Смачиваемость волокон оценивали по высоте h капиллярного поднятия материала матрицы по волокну (табл. 4). Применение плазменной обработки СВМПЭ волокон повышает их смачиваемость на воздухе эпоксидной матрицей ЭД-20 и повышает значение h до 86% по сравнению с контрольным образцом без плазменной обработки. Это указывает на увеличение поверхностной энергии обработанных волокон. У многофиламентных волокон h увеличивается, благодаря действию капиллярного эффекта в межфиламентном пространстве.

Таблица 4. Влияние плазменной обработки на смачиваемость СВМПЭ волокон эпоксидной матрицей

Волокно	Матрица	Высота подъема h , мм	
		без обработки плазмой	после обработки плазмой
SK-75	ЭД-20	2,2	4,1
Pegasus Hseries Fiber	ЭД-20	1,9	3,7
отечественное	ЭД-20	2,3	4,1

Далее исследовалась физико-химическая связь СВМПЭ волокон с матрицей по методу методом wet-pull-out [6], результаты приведены на рис. 1, 2. Активация волокна плазмой увеличивает прочность соединения волокна с матрицей: при одинаковой величине h на закрученном волокне $P_H/l=11,1$ Н/мм, на необработанном волокне $P_H/l=12,21$ Н/мм, а на обработанном плазмой $P_H/l=17,87$ Н/мм.

Из полученных результатов по обработке СВМПЭ волокон следует, что НТП позволяет активировать поверхность волокон, что благоприятно отражается при изготовлении КМ, так как повышается адгезия между волокном и полимерной матрицей. К тому же эффект плазменного воздействия сохраняется во времени – это важно при хранении обработанных волокон в промышленных условиях.

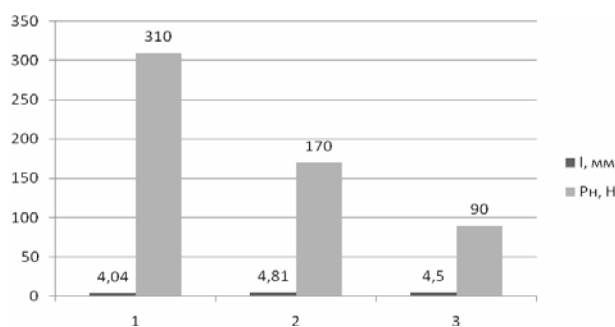


Рис. 1. Зависимость силы P_H , необходимой для выдёргивания волокна из отверждённой матрицы от длины l заделки волокна в матрице: 1 – необработанное подвергнутое скрутке волокно в матрице; 2 – необработанное волокно в исходном состоянии в матрице; 3 – волокно, обработанное плазмой в матрице

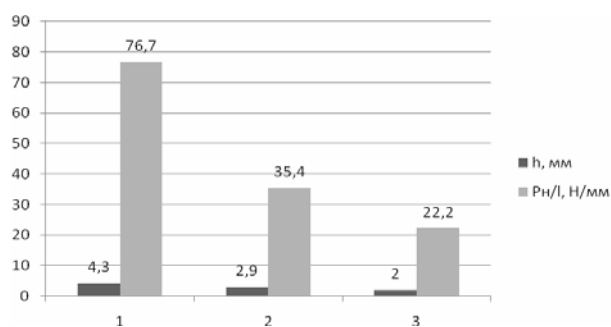


Рис. 2. Влияние капиллярного поднятия h на нормированную силу P/l , необходимую для выдёргивания волокна из заделки:

1 – необработанное подвергнутое скручиванию волокно в матрице; 2 – необработанное волокно в исходном состоянии в матрице; 3 – волокно, обработанное плазмой в матрице

Появление гидрофильных свойств и активации поверхности СВМПЭ волокон объясняется так же, как и в случае ПП волокон, образованием СПЗ, возле помещенного в плазму образца и бомбардировкой его низкоэнергетическими ионами, которые модифицируют поверхность волокон [4].

Выводы: результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что плазменная обработка позволяет модифицировать поверхность полиолефиновых волокон и нитей и при этом не приводит к деструкции самого материала. Активация поверхности в данном случае происходит за счет бомбардировки ионами плазмообразующего газа с энергией в 100 эВ, которые проникают в поверхностный нанослой материала толщиной 5-10 нм и в результате разрыва отдельных химических связей при ионной бомбардировке создают в нем свободные радикалы. Благодаря внедрению ионов аргона в поверхностный слой волокон, возникающие

свободные радикалы блокируются этими ионами (возникает «стерический эффект») и не взаимодействуют между собой. В результате взаимодействия свободных радикалов с молекулами кислорода или парами воды, при выносе образцов из вакуумной реакционной камеры образуются активные кислородосодержащие группы. Это приводит к гидрофилизации поверхности и улучшению адгезионных свойств, что необходимо для создания монолитных высокопрочных композиционных материалов на основе СВМПЭ волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Конкин, А.А. Полиолефиновые волокна / А.А. Конкин, М.П. Зверев. – М.: Химия, 1968. 278 с.
2. Армирующие химические волокна для композиционных материалов / под ред. Б.Э. Геллера. – М.: Химия, 1992. 236 с.
3. Комаров, Г.В. Состояние, перспективы и проблемы применения ПКМ в технике // Полимерные материалы. 2008. №11. С. 26-32.
4. Абдуллин И.Ш. Высокочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов. Теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, Л.Н. Абуталлипова, В.С. Желтухин, И.В. Красина –Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2004. 287 с.
5. Абдуллина, В.Х. Влияние низкотемпературной плазменной обработки на гидрофильность полипропилена / В.Х. Абдуллина, И.Ш. Абдуллин, В.П. Тихонова, А.Р. Бадагиев // IV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности»: сборник статей. – Казань: Из-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. С. 186-188.
6. Кудинов, В.В. Оценка физико-химического взаимодействия между волокном и матрицей при получении композиционных материалов методом wet-pull-out / В.В. Кудинов, И.К. Крылов, Н.В. Корнеева и др. // Физика и химия обработки материалов. 2007. №6. С. 68-72.

PLASMA METHODS OF ACTIVATION THE SURFACE OF POLYOLEFIN FIBRES

© 2010 V.H. Abdullina, R.S. Davletbaev

Kazan State Technical University named after A.N. Tupolev

In the given work are carried out researches of influence the plasma handling of high-frequency capacity discharge on polypropylene and superhigh-molecular fibers and strings, with the purpose of activation of their surface.

Key words: *superhigh-molecular polyethylene fiber, polypropylene string, high-frequency capacity discharge, soft plasma handling*

Venera Abdullina, Candidate of Technical Sciences, Assistant at the Department of Materials Technology, Welding and Structure-forming Substances. E-mail: abdullina.venera@gmail.com

Ryslan Davletbaev, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Department of Materials Technology, Welding and Structure-forming Substances. E-mail: darus@rambler.ru