

Влияние потока плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления на адгезионные и физико-механические характеристики арамидных и углеродных волокон

Impact of the plasma flow of a low-pressure high-frequency capacitive discharge on the adhesive and physical and mechanical characteristics of aramid and carbon fibers

Ю.В. АНТИПОВ¹, Е.В. КРУГЛОВ¹, К.С. ПАХОМОВ¹, А.Е. ЧАЛЫХ²
YU.V. ANTIPOV¹, E.V. KRUGLOV¹, K.S. PAKHOMOV¹, A.E. CHALYKH²

¹ АО «ЦНИИСМ», Россия, г. Хотьково

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ФГБУН ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина), Россия, Москва

¹ Central Research Institute for Special Machinery (CRISM JSC), Khotkovo, Russia

² A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow, Russia
pahomov_kirill_sp@mail.ru

Рассмотрено изменение адгезионных и физико-механических характеристик арамидных и углеродных волокон, обработанных плазмой высокочастотного емкостного газового разряда пониженного давления. Показано увеличение на ~ 30% смачиваемости поверхности арамидных и углеродных волокон. Установлено, что прочность пластиков, изготовленных на основе обработанных потоком плазмы арамидных и углеродных волокон, возрастает на ~ 26%.

Ключевые слова: арамидные волокна, углеродные волокна, плазменная обработка, смачиваемость, адгезионные свойства, физико-механические характеристики

The changes in the adhesive and physico-mechanical characteristics of aramid and carbon fibers treated with plasma of a high-frequency capacitive gas discharge of reduced pressure are considered. An increase of ~ 30% in the wettability of the surface of aramid and carbon fibers is shown. It was found that the strength of plastics made on the basis of aramid and carbon fibers treated with a plasma flow increases by ~ 26%.

Keywords: aramid fibers, carbon fibers, plasma treatment, wettability, adhesive properties, physical and mechanical characteristics

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-8-11

Введение

Композиционные материалы (КМ) с каждым днем занимают все большее место в жизни современного общества. Области применения композиционных материалов многочисленны. Кроме авиационно-космической, ракетной и других специальных отраслей техники, они могут быть успешно применены в энергетическом турбостроении, в автомобильной, горнорудной, металлургической промышленности, а также в строительстве и многих других отраслях [1].

Важнейшую нишу среди КМ сегодня занимают волокнистые композиты. Для армирования применяются базальтовые, стеклянные, арамидные, углеродные, полиэтиленовые волокна. Соответственно, очень актуальным становится вопрос улучшения комплекса их физико-механических характеристик, для чего необходима модификация армирующих волокон.

Выбор метода модификации определяется строением полимера, экономическими соображениями и целями использования [2]. Все методы модифицирования волокон и нитей можно подразделить на несколько основных групп:

- методы химического модифицирования;
- физические (структурные) методы модифицирования;
- методы композитного модифицирования;
- методы электрофизического поверхностного модифицирования [3].

По характеру протекающих процессов модификацию волоконных полимеров условно можно разделить на две большие группы: химическую и физическую. Такое общепринятое разделение достаточно условно, поскольку химические и физические процессы в полимерных материалах всегда взаимосвязаны и взаимообусловлены.

Химическая модификация волокон – направленное изменение химического строения волокнообразующих полимеров путем сополимеризации при получении исходного полимера или путем введения в него новых функциональных групп, а также новых веществ, реагирующих с волокнами при их обработке непосредственно после формования.

Физическая модификация синтетических волокон и нитей заключается в направленном изменении надмолекулярного строения, формы и внешней поверхности нитей (без изменения химического состава), технологии производства и переработки [4].

Методы композитного модифицирования или методы смешения, когда к основному волокнообразующему полимеру добавляются совместимые добавки – носители новых свойств. Добавки вводят на стадии подготовки расплава к формованию или непосредственно перед формованием [5].

Методы электрофизического модифицирования волокон – физические воздействия, приводящие к структурной модификации материалов, подразделяются на термическую обработку, радиационную обработку, фотохимическую обработку (облучение), акустическую обработку действием звуковых и УФ-колебаний и плазменную обработку (коронный, тлеющий, барьерный и др. разряды) [6].

Несмотря на то, что в настоящее время трудно назвать область техники, где бы не применялись ультразвуковые или магнитные колебания для изменения ряда технологических процессов, использование этих источников для улучшения физико-механических свойств полимерных волокон является весьма ограниченным. Однако данные методы позволяют существенно изменить свойства полимерных волокон:

1) *Ультразвуковая обработка.* Позволяет очищать поверхность волокон от пыли, жировых и других загрязнений и улучшать физико-механические характеристики волокон за счет поверхностного пластического деформирования, суть которого заключается в том, что поверхность волокон подвергается ударному воздействию ультразвука.

2) *Обработка электромагнитными колебаниями СВЧ.* Преимуществом СВЧ-излучения является его высокая проникающая способность – это излучение влияет на весь объем материала. В результате происходит дополнительное сшивание макроцепей полимерной матрицы, упрочняется влияние СВЧ на армирующие нити, возрастает адгезия между связующим и наполнителем.

3) *Высокочастотная плазменная обработка* – метод модификации волокнистых материалов, происходящей под воздействием плазмы газовых разрядов: тлеющего, барьерного, коронного, искрового, дугового, высокочастотного и сверхвысокочастотного [7], который позволяет направленно изменять структуру волокнообразующего полимера с целью улучшения поверхностных, адгезионных, молекулярных и др. свойств волокон и нитей при сохранении комплекса физико-механических характеристик.

В рамках данной работы нами был выбран метод плазменной обработки, являющийся одним из наиболее экологически чистых, высокоэффективных и наименее затратных способов обработки синтетических волокон, который включает ряд процессов, приводящих к изменению не только физических и физико-химических свойств материалов, но и к изменению химического состава и структуры поверхностного слоя полимера.

В зависимости от состава газа, его давления, напряжения на аноде и природы материала можно менять следующие свойства: относительную молекулярную массу, химический состав, микрошероховатость, смачиваемость, адгезию, прочность и модуль упругости [8].

Плазменная обработка имеет важное преимущество по сравнению с другими способами модификации полимерных материалов, так как не влияет на внутреннее строение, позволяя регулировать заданные свойства, не ухудшая физико-механических характеристик. Кроме того, обработка плазмой является экологически безвредной, высокоэффективной и менее затратной по сравнению с традиционными методами модификации полимеров [9].

Основные принципы плазменной обработки поверхности волокон:

- Тонкая очистка поверхности обеспечивает надежное удаление частиц пыли, присадок, пластификаторов и углеводородов, что создает оптимальные условия для последующей пропитки волокон связующими;
- Сухая очистка атмосферной плазмой мгновенно подготавливает материалы к дальнейшей обработке – покраске, склеиванию, нанесению лаков и функциональных покрытий;
- Происходит активация поверхности волокон. Изменение морфологии поверхности повышает адгезионные свойства армирующих наполнителей;
- Применение плазмы обеспечивает экологичность и экономичность процесса – не используются дополнительные вещества и вода;
- Простая интеграция в поточную производственную линию.

Экспериментальная часть

Высокочастотная плазменная модификация является перспективным методом модификации синтетических волокон, нитей и тканей; представляет собой воздействие на материалы плазмы газовых разрядов. Изменяя только состав и структуру поверхностного слоя полимера, плазменная модификация позволяет изменять физико-механические, поверхностные и эксплуатационные свойства, не ухудшая их. Воздействие плазмы на поверхность волокна позволяет изменять его контактные свойства (смачивание, адгезию, способность к склеиванию со слоями связующих).

Для исследования были выбраны отечественные марки углеродных и арамидных волокон, плазменная обработка которых осуществлялась на приборе Nordson March AP-1500.

В качестве плазмообразующего газа использовались аргон и воздух. Модификация проводилась при следующих постоянных входных параметрах высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда: расход плазмообразующего газа – 3 см³/мин, напряжение на аноде – 4,5 кВ, сила тока на аноде – 0,5 А, мощность генератора – 1000 Вт, время обработки – 180 секунд. Варьировались следующие параметры: давление газа от 5 до 35 Па, газ – аргон или воздух.

После обработки методом «сидячей капли» определяли энергетические параметры поверхности волокон и контактный угол смачивания каплей связующего, нанесенных на поверхность нитей микрошприцем, с помощью установки EasyDrop Standard KRUSS GmbH, Германия (рис. 1) [10, 11].

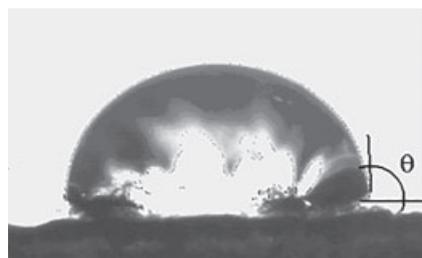


Рис. 1. Микрофотографии капли связующего на поверхности арамидного волокна.

В таблице 1 приведены экспериментальные результаты по удельной поверхностной энергии арамидных и углеродных волокон без обработки и после очистки от аппрета травлением в плазме газового разряда.

Таблица 1. Поверхностная энергия и ее полярная и дисперсионная составляющие для арамидных и углеродных волокон.

Образец	Поверхностная энергия γ , мДж/м ²	Дисперсионная составляющая γ^D , мДж/м ²	Полярная составляющая γ^P , мДж/м ²
Арамидное волокно без обработки	40,1	24,0	16,1
Арамидное волокно после обработки	34,6	5,6	29,0
Углеродное волокно без обработки	38,8	33,3	5,5
Углеродное волокно после обработки	27,6	5,6	22,0

Травление аппрета снижает удельную поверхностную энергию исследуемых волокон с 39–40 мДж/м² до 28–35 мДж/м². При этом этот эффект связан, главным образом, с изменением дисперсионной составляющей поверхностной энергии, свидетельствующей о разрыхлении поверхностного слоя. Плазмохимическая обработка волокон несколько восстанавливает энергетические характеристики поверхности, главным образом за счет повышения полярной составляющей поверхностной энергии и удаления дефектных участков.

Таблица 2. Изменение поверхностной энергии и дисперсионной составляющей волокон, обработанных плазмой газового разряда в атмосфере кислорода в процессе хранения.

Образец	после обработки	1 час	10 часов	24 часа	96 часов
Арамидное волокно	34,6/5,6	34,6/5,6	34,6/5,6	35,2/5,6	35,5/5,9
Углеродное волокно	27,6/5,6	27,6/5,6	27,8/4,6	28,0/4,3	28,0/3,4

Принципиальное значение для технологии переработки волокон имеет информация о стабильности энергетических характеристик поверхности в процессе их хранения при комнатной температуре. В таблице 2 представлены результаты исследований по изменению поверхностной энергии армирующих волокон, обработанных плазмой газового разряда в процессе хранения.

Для исследуемых волокон эффект старения – релаксации энергетических характеристик поверхности – выражен достаточно слабо. Значит, обработанное волокно можно спокойно хранить продолжительное время до момента намотки и получения композита без значительных изменений энергетических параметров.

После обработки на поверхность волокон наносили микрокапли связующих и оценивали с помощью установки EasyDrop время их исчезновения. Этим временем характеризовали эффективность

обработки поверхности волокон, сравнивая его с данными для исходных материалов. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Таблица 3. Растекание связующих на углеродных и арамидных волокнах до и после плазменной обработки.

Связующее	Материал	Время пропитки до обработки	Время пропитки после обработки
ЭДТ-10	Арамидное волокно	2 мин	< 10 сек
ЭДТ-10	Углеродное волокно	40 мин	< 10 сек
ЭХД-МД	Арамидное волокно	10 сек	< 10 сек
ЭХД-МД	Углеродное волокно	10 мин	< 10 сек
ЭН-ИК	Арамидное волокно	50 мин	< 10 сек
ЭН-ИК	Углеродное волокно	> 100 мин	< 10 сек

Можно видеть, что обработка поверхности практически во всех случаях выравнивает поверхностную энергию волокон и делает её равнодоступной для всех марок связующих, что позволит получить более стабильный процесс намотки.

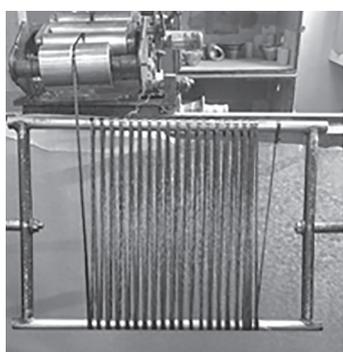


Рис. 2. Намотка сухой углеродной нити на рамку.

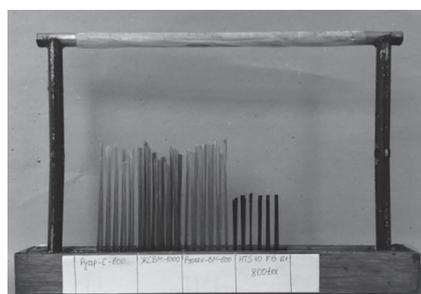


Рис. 3. Волокно со связующим после отверждения.

Свойства армированных пластиков в значительной мере определяются условиями формирования контакта между волокном и связующим. Наиболее простым параметром, характеризующим смачивание волокон, является высота капиллярного поднятия связующего [12]. Армирующее волокно наматывали с некоторым шагом на металлическую рамку (рис. 2), которую затем одной стороной опускали в ванночку со связующим и в таком виде помещали в термошкаф на термообработку.

Затем измеряли капиллярное поднятие от уровня связующего в ванночке до места перегиба нити или жгута, свободного от связующего (рис. 3).

Результаты капиллярного поднятия связующих по исследуемым волокнам приведены на рис. 4, 5.

Из графиков видно, что плазменная обработка положительно влияет на высоту капиллярного поднятия связующего. Обработка аргоном и воздухом арамидных волокон дала прирост ВКПС примерно на 20% от исходной величины. Для углеродных волокон оптимальным значением является давление обработки 26 Па, здесь рост ВКПС составил 22% в воздухе и 27% в аргоне. Вероятно, именно при таких параметрах обработки значительно всего происходит активация поверхности волокон и изменяется морфология поверхности, что повышает адгезионные свойства армирующих наполнителей.

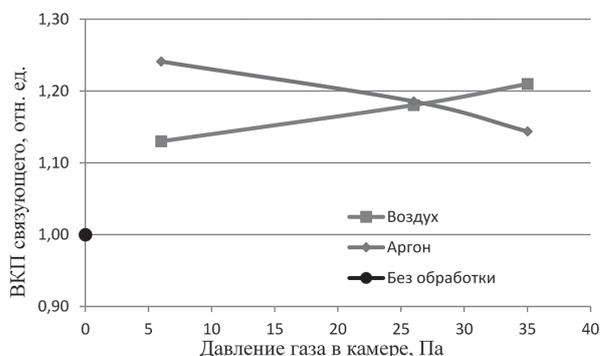


Рис. 4. Зависимость высоты капиллярного поднятия связующего по арамидным волокнам от давления газа в камере.

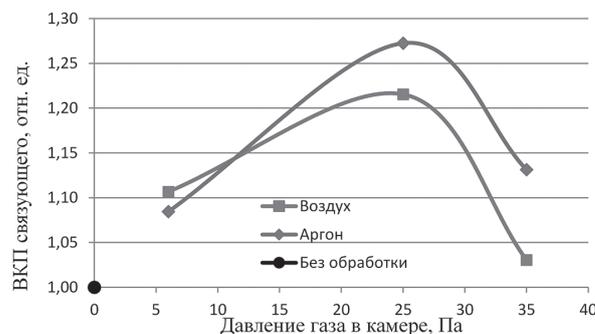


Рис. 5. Зависимость высоты капиллярного поднятия связующего по углеродным волокнам от давления газа в камере.

На рисунках 6–8 представлены графики зависимости прочности и модуля упругости при растяжении, а также содержания связующего арамидных микропластиков от давления газа.

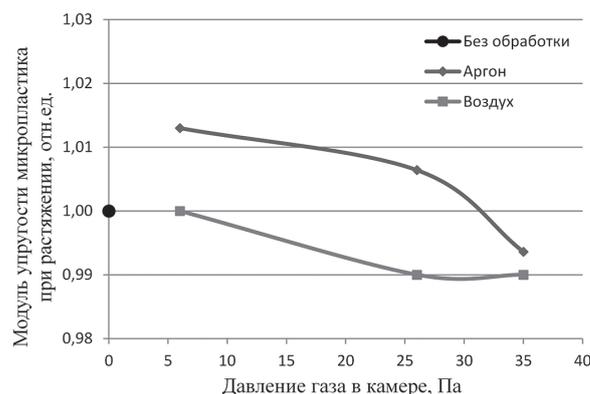


Рис. 6. Зависимость модуля упругости микропластиков на основе арамидных волокон при растяжении от давления газа в камере.

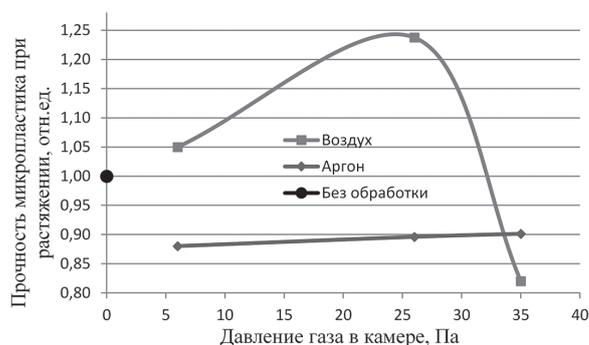


Рис. 7. Зависимость прочности микропластиков на основе арамидных волокон от давления газа в камере.

Из данных графиков следует, что на модуль упругости арамидных микропластиков плазменная обработка не оказывает никакого влияния. В свою очередь, прочность микропластика и содержание связующего в нем претерпевают сильные изменения при обработке воздухом. Рост давления с 6 до 26 Па снижает содержание связующего в микропластике, но при этом значительно увеличивает прочность микропластика при растяжении. Дальнейшее увеличение давления до 35 Па приводит к резкому подъему (на 10%) содержания связующего, прочность при этом снижается на 40%.

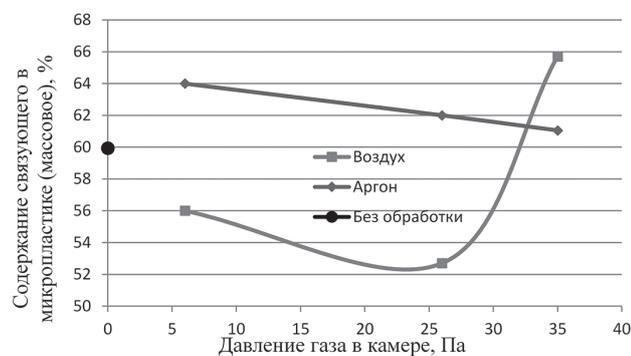


Рис. 8. Зависимость содержания связующего в микропластике на основе арамидных волокон от давления газа в камере.

Оптимальным давлением обработки арамидных волокон является значение в 26 Па в среде воздуха, что дает прирост прочности микропластика на 24%.

На рисунках 9–11 представлены результаты испытаний микропластиков на основе углеродных волокон.

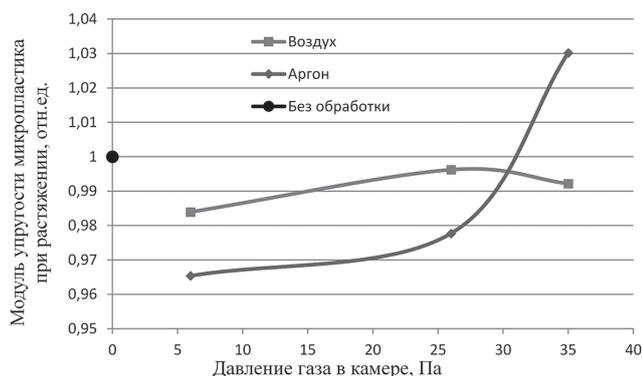


Рис. 9. Зависимость модуля упругости микропластиков на основе углеродных волокон при растяжении от давления газа в камере.

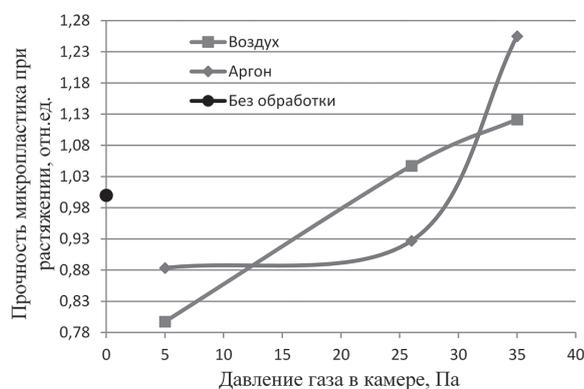


Рис. 10. Зависимость прочности микропластиков на основе углеродных волокон от давления газа в камере.

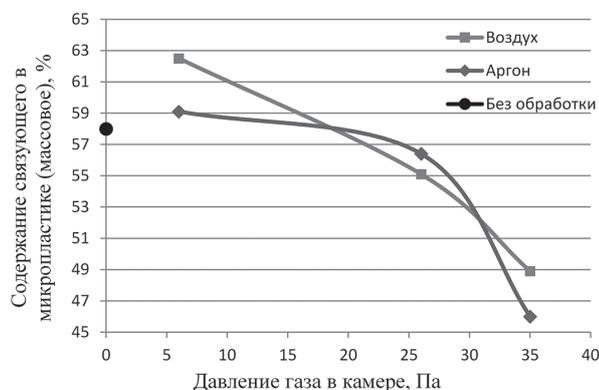


Рис. 11. Зависимость содержания связующего в микропластике на основе углеродных волокон от давления газа в камере.

Видно, что на модуль упругости при растяжении, как и в арамидах, плазменная обработка не оказывает никакого влияния.

Прочность углеродных микропластиков при 6 и 26 Па снизилась на 10–20% относительно волокна без обработки. Дальнейшее увеличение давления до 35 Па позволило повысить прочность микропластиков после обработки углеродных нитей воздухом и аргонem на 12 и 26% соответственно. Возможно, повышение давления обработки увеличит прочность углеродных микропластиков, что будет изучено в следующих работах.

Выводы

1. Плазменная модификация оказывает положительный эффект в активации наружной поверхности арамидных и углеродных армирующих волокнистых материалов.

2. Плазменная обработка в ВЧЕ-разряде пониженного давления позволяет удалять посторонние включения и изменять структуру поверхности, разрыхляя поверхностный слой, без деструкции обрабатываемых материалов, что изменяет полярную составляющую поверхностной энергии и влияет на смачиваемость армирующих волокон. Смачиваемость поверхности арамидных и углеродных волокон возрастает до 20–30%.

3. ВЧЕ плазменная обработка позволяет регулировать поверхностные свойства и улучшать физико-механические показатели за счет структурирования нити и образования поверхностной сетки. Прочность пластиков повышается до 26%.

Литература

- Ибатуллина А.Р., Сергеева Е.А. Методы исследования поверхностных и физико-механических характеристик арамидных волокон в процессе создания композиционных материалов. / Вестник Казанского технологического университета. 2012.
- Слепнева Е.В., Абдулин И.Ш., Хамматова В.В. Современные методы модификации биополимеров. / Вестник Казанского технологического университета. 2010, №10, с. 161.
- Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Гульцева Н.М. Модифицирование полиолефинов – современное направление создания полиолефиновых материалов с новым комплексом свойств / Высокомолекулярные соединения. 2008. Сер А. Т.50. № 11. – с. 1985–1999.
- Белицин М.Н. Физическая модификация химических нитей / М.: Легпромбытиздат, 1985. – 152 с.
- Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. / М.: Химия, 1985. – 208 с.
- Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов / СПб.: Химия, 1969. – 126 с.
- Коновалова М.В., Рабаева Ю.М. Поверхностная модификация и крашение полиэфирных волокон с использованием магнитоактивированных водных растворов / Химические волокна. 2007. №4. – с.41–44.
- Сергеева Е.А., Ибатуллина А.Р. Изменение поверхностных и физико-механических свойств арамидных волокон, модифицированных потоком плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления. / Вестник Казанского технологического университета. 2012.
- Козлов К.В. Современный уровень понимания механизма барьерного разряда в смесях кислорода с азотом. / Материалы Первой Всероссийской конференции. Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии. М.: МГУ. 2005.
- Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Чалых А.Е., Будылин Н.Ю., Стоянов О.В., Симонов-Емельянов И.Д. Энергетические параметры поверхности арамидных волокон. / Вестник казанского технологического университета 2016. Т.19. №1.
- Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Круглов Е.В. Экспериментальное исследование влияния релаксации волокнистых полимерных композитов на их упруго-прочностные свойства. / Вопросы оборонной техники Сер. 15, 2020. Вып. 4(195). С. 59–66.
- Патент РФ № 2011102800/28, 26.01.2011. Способ определения смачиваемости волокнистых материалов полимерными связующими и устройство для его осуществления // Патент России № 2447422 10.04.2012 Бюл. №10. / Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Захарова Т.Ю., Антипов Ю.В.