

УДК 620.22:620.17

О. П. Роменская¹, Т. А. Манько¹, И. А. Гусарова²

¹Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара

²Государственное предприятие «Конструкторское бюро «Южное»
им. М. К. Янгеля»

ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА, КАК МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕНАПОЛНИТЕЛЯ, ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕЙ

Фізико-механічні характеристики полімерних композиційних матеріалів безпосередньо залежать від якості наповнювача, що входить до їх складу, і міжфазної адгезії на межі «наповнювач-сполучник». У роботі з метою збільшення адгезійної зв'язку між наповнювачем і сполучником проводили атмосферну плазмову обробку вуглецевих волокон типу UKN/5000, НТА40 в середовищі акрилової кислоти ($C_3H_4O_2$) і аліламін (C_3H_4N). Встановлено, що при обробці в середовищі акрилової кислоти на поверхні вуглецевого волокна в порівнянні з вихідним матеріалом утворюється значна кількість функціональних груп $C=O$, відповідальних за адгезійну міцність.

Ключові слова: вуглецеве волокно, епоксидна матриця, плазма, функціональні групи, змащувальність.

Физико-механические характеристики полимерных композиционных материалов напрямую зависят от качества наполнителя, входящего в их состав, и межфазной адгезии на границе «наполнитель-связующее». В работе с целью увеличения адгезионной связи между наполнителем и связующим проводили атмосферную плазменную обработку углеродных волокон типа UKN / 5000, НТА40 в среде акриловой кислоты ($C_3H_4O_2$) и аллиламина (C_3H_4N). Установлено, что при обработке в среде акриловой кислоты на поверхности углеродного волокна по сравнению с исходным материалом образуется значительное количество функциональных групп $C=O$, ответственных за адгезионную прочность.

Ключевые слова: углеродное волокно, эпоксидная матрица, плазма, функциональные группы, смачиваемость.

The physico-mechanical characteristics of polymer composites directly depend on the quality of the filler in their composition and the interfacial adhesion at the “filler-binder” interface. In order to increase the adhesive bond between the filler and the binder, atmospheric plasma treatment of carbon fibers UKN / 5000 was carried out in an environment of acrylic acid ($C_3H_4O_2$) and allylamine (C_3H_4N). It has been established that, when processing in an acrylic acid environment, a significant amount of $C=O$ functional groups responsible for adhesive strength are formed on the surface of carbon fiber compared to the starting material.

Keywords: carbon fiber, epoxy matrix, plasma, functional groups, wettability.

Введение. С целью улучшения адгезионной связи на границе раздела фаз «наполнитель-связующее» применяют различные методы поверхностной

обработки наполнителя. Такими методами являются электрохимическое окисление, окисление кислотами и щелочами, нанесение наночастиц, плазменная обработка и другие [1-2].

Плазменные методы обработки наполнителя представляют собой воздействие на материал плазмы газовых разрядов: тлеющего, барьерного, коронного, искрового, дугового, высокочастотного и сверхвысокочастотного. Они позволяют направленно изменять поверхностную структуру и физико-механические характеристики наполнителя.

Плазменная обработка при различных режимах является одной из перспективных и экологически безопасных технологий, не приводящей к деструкции материалов [3-4].

Постановка задачи. В работе с целью повышения реакционной способности поверхности угленаполнителя предложено использование метода атмосферной плазменной обработки в двух средах: акриловой кислоты ($C_3H_4O_2$) и аллиламина (C_3H_4N). Применение данных соединений, в качестве добавки к плазмообразующему газу позволяет адсорбировать на поверхности угленаполнителя молекул мономера, аналогичных с полимером матрицы (функциональных групп амина, амида, винила, акрилата, силоксана).

Объект исследований. Исследование влияния плазменной обработки на реакционную способность угленаполнителя проводили на традиционных и модифицированных углеродных волокнах типа УКН/5000, НТА40 при взаимодействии с эпоксидной матрицей, состоящей из смолы с эпоксидной основой Araldite LY 1135, ускорителя Accelerator 960 и отвердителя Aradur 917 (Huntsman).

Методология исследований. При разработке метода плазменной обработки угленаполнителя оценивалась температура воздействия плазмообразующего газа [5].

Выбор плазмообразующего газа основывался на функциональных группах, которые в результате плазменной обработки адсорбируются на поверхности угленаполнителя. В работе, в качестве плазмообразующего газа использовали воздух, образующий кислородсодержащие группы (ОН, СООН, С=О, С-О-С, -О-О-), ответственные за способность поверхности угленаполнителя к смачиванию. Для осаждения на поверхности угленаполнителя функциональных аминных групп (NH_2, NH и др.), отвечающих за реакционную способность наполнителя сшивки с эпоксидной матрицей прекурсором к плазмообразующему газу использовали акриловую кислоту ($C_3H_4O_2$) и аллиламин (C_3H_4N).

Метод плазменной обработки заключается в следующем, углеродное волокно пропускали через плазменное свечение, созданное диэлектрическим барьерным разрядом (плазменным потоком) при атмосферном давлении с прекурсором (акриловая кислота или аллиламин), при температуре плазменного потока 60-80 °С.

Результаты исследований. Для анализа состояния обработанной поверхности углеродного волокна проводили рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) на электронном спектрометре Kratos AxisUltra DLD. Поверхностный состав исследуемых углеродных волокон оценивали по изменению рентгеновского фотоэлектронного спектра при немонаохроматическом AlKa – излучении с энергией фотона $h\nu = 1486.6$ эВ.

При действии рентгеновских лучей на углеродное волокно внутренние и валентные электроны выбиваются. Они попадают в детектор, который регистрирует энергию и интенсивность пучка фотоэлектронов и представляет их в виде спектра.

Результаты РФЭС углеродных волокон исходных и обработанных атмосферной плазмой в среде акриловой кислотой и аллиламина представлены в виде табл. 1 и энергетических спектрах связи элементов (рис. 1), по которым на основании имеющегося банка данных идентифицируют функциональные группы на поверхности углеродного волокна [6-7].

Таблица 1

Содержание элементов в поверхностном слое исследуемых углеродных волокон

Наименование наполнителя	Содержание элементов в поверхностном составе волокна		Содержание функциональных групп в спектре 1s уровня углерода			
	C, %	O, %	C-C, %	C-O-H, %	C=O, %	O=C-OH, %
Исходное углеволокно	68	33	64	25	1	10
Углеволокно, обработанное плазмой с акриловой кислотой	74	26	52	25	16	7
Углеволокно, обработанное плазмой с аллиламином	74	26	68	19	8	5

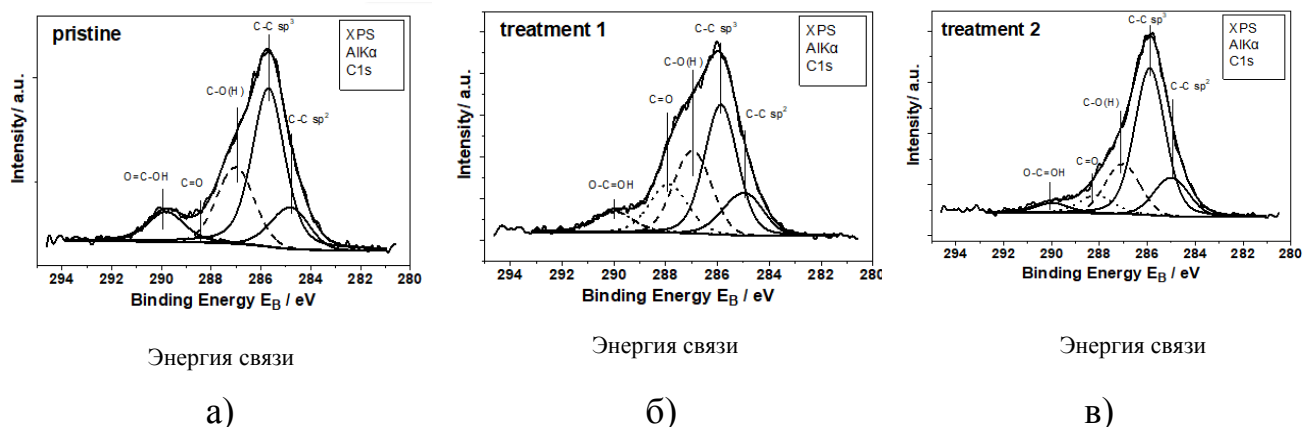


Рис.1. Рентгеновский фотоэлектронный спектр углеродного волокна:
 а – исходное; б – обработанное атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты;
 в – обработанное атмосферной плазмой в среде аллиламина

На основании результатов РФЭС поверхностного слоя исходного углеродного волокна и обработанного атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты и в среде аллиламина обнаружены функциональные группы С-С, С-О-Н, С=О и О=С-ОН. При этом в исходном состоянии на поверхности углеродного волокна содержание функциональных групп составляет С-С = 64 %, С-О-Н = 25% , С=О = 1% и О=С-ОН = 10%, что подтверждено данными рентгеноспектрального анализа (рис.1а). После обработки углеродного волокна атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты содержание в поверхностном слое волокна функциональных групп С-С уменьшается до 52 %, С-О-Н не изменяется и составляет 25%, С=О – увеличивается до 16%, а О=С-ОН уменьшается до 7% (рис. 1б), а при обработке в среде аллиламина, содержание функциональных групп С-С увеличивается до 68 %, С-О-Н – уменьшается до 19%, С=О – увеличивается до 8%, а О=С-ОН уменьшается до 5% (рис.1в).

Показано, что обработка атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты и в среде аллиламина повышает количество функциональных групп, ответственных за способность поверхности угленаполнителя к смачиванию и прочность сцепления на границе «наполнитель-связующее», и как следствие, их наличие прогнозирует повышение физико-механических характеристик углепластика при плазменной обработке.

С целью оценки способности углеродных волокон исходных и обработанных атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты и аллиламина к смачиванию связующим Huntsman рассчитывали равновесный краевой угол смачивания.

В табл. 2 приведены характеристики капель связующего Huntsman, сформированных на поверхности углеродного волокна исходного и обработанного атмосферной плазмой в среде акриловой кислотой и аллиламина.

Таблица 2

Характеристики капель эпоксидного связующего, сформированных на поверхности углеродных волокон

Наименование углеродного волокна	Длина волокна, смачиваемого каплей связующего l, мкм	Высота капли связующего на волокне h, мкм	Равновесный краевой угол смачивания θ , град
Исходное	27,4	3,44	28
Обработанное плазмой с акриловой кислотой	61,1	6,13	23
Обработанное плазмой с аллиламином	42,5	4,76	26

Приведенные в таблице 2 характеристики капель были получены в результате микроскопического исследования процесса формирования и растекания капли связующего на поверхности угленаполнителя (рис. 2).

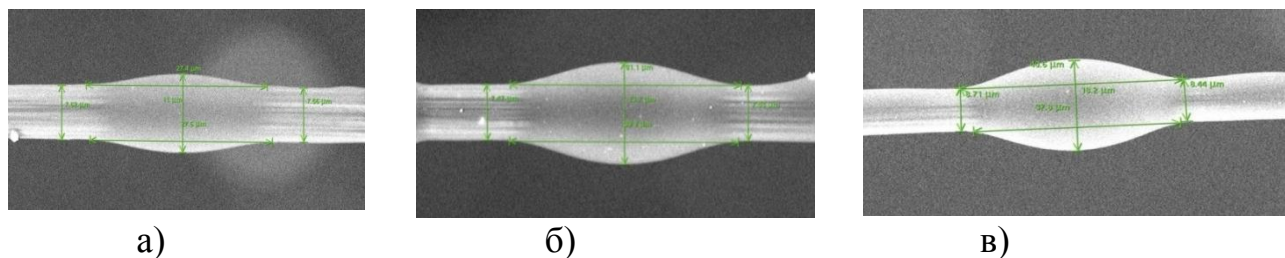


Рис. 2. Процесс растекания капли связующего Huntsman на поверхности углеродного волокна ($\times 5000$):

а – исходное; б - обработанное плазмой с акриловой кислотой;
в - обработанное плазмой с аллиламином

На основании полученных значений равновесных краевых углов смачивания исследуемого угленаполнителя установлено, что наибольшей смачиваемостью обладает углеродное волокно, обработанное атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты. При этом, величина угла смачивания поверхности исходного волокна составила 28 град. Для углеродного волокна, обработанного атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты равновесный краевой угол смачивания соответствует значению 23 град., а для обработанного в среде аллиламина – 26 град.

Выводы. С целью повышения адгезионной прочности в контакте «наполнитель-связующее» предложено использование метода атмосферной плазменной обработки поверхности угленаполнителя в двух средах: акриловой кислоты ($C_3H_4O_2$) и аллиламина (C_3H_4N).

Установлено, что атмосферная плазменная обработка в среде акриловой кислоты и аллиламина позволяют адсорбировать на поверхность материала функциональные группы, такие как C-C, C-O-H, C=O и O=C-OH.

При обработке в среде акриловой кислоты на поверхности углеродного волокна по сравнению с исходным материалом образуется значительное количество функциональных групп C=O, ответственных за адгезионную прочность.

Показано улучшение смачиваемости углеродных волокон в случае его плазменной обработки. Для углеродного волокна, обработанного атмосферной плазмой в среде акриловой кислоты равновесный краевой угол смачивания соответствует значению 23 град., а для обработанного в среде аллиламина – 26 град, что на 18 и 7% меньше величины угла смачивания поверхности исходного волокна, которая составила 28 град.

Таким образом, предложенный метод атмосферной плазменной обработки поверхности углеродных волокон типа УКН/5000, НТА40 является перспективным при изготовлении ПКМ с повышенными физико-механическими характеристиками.

Библиографические ссылки

1. W.J. Work, K. Horie, M. Hess, R.F.T. Stepto, Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC recommendations 2004), Pure Appl. Chem. 76 (11) (2004) 1985–2007.
2. T. Twardowski, Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization, DESTech Publications, 2007.
3. Kim M. H., Rhee K. Y., Kim H. J., Jung D. H. Surface modification of carbon/epoxy prepreg using oxygen plasma and its effect on the delamination resistance behavior of carbon/epoxy composites. Mater. Sci. and Eng. A. 2007. 448, N 1-2.C. 269-274.
4. Сергеева Е.А. Прочностные характеристики композиционных материалов на основе плазмоактивированных сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокон / Е.А. Сергеева, А.Р. Ибатуллина, А.С. Брацаев // Вестник Казанского технологического университета - 2014. -№7. – с. 133-135.
5. Mallick PK. Fiber reinforced composites: material, manufacturing and design, 3rd ed. New York: CRC Press, 2008; Paiva JMF Mechanical and morphological characterizations of carbon fiber fabric reinforced epoxy composites used in aeronautical field, Mater Res, 2009.
6. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник.—М.: Химия, 1984.
7. Мазалов Л. Н. Рентгеновские спектры. —Новосибирск: ИНХСОРАН, 2003.

Надійшла до редколегії 15.09.2019