

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН С ЦЕЛЬЮ РЕГУЛИРОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ

С.В. Ананьин

В статье приводятся результаты экспериментальных исследований эффективности регулирования межфазного взаимодействия между полиэтиленовым волокном и эпоксидной матрицей путем применения физических воздействий на границу раздела волокно – матрица, которые способны оптимизировать одну из важнейших характеристик, определяющих свойства композиционного материала – адгезию.

Ключевые слова: граница раздела, адгезия, сдвиговая прочность, радиационное воздействие.

Меньшая стоимость по сравнению с высокопрочными традиционными материалами, большая устойчивость к ползучести как при растяжении, так и при сжатии позволяют использовать композиты на основе полиэтиленовых волокон в различных областях промышленности. Материалы на основе ПЭ волокон так же применяются в ортопедии и хирургии для изготовления имплантатов. Несмотря на уникальность свойств полиэтиленовых волокон и интерес, проявляемый к ним во всем мире, материалы на их основе не смогли получить достаточно широкого распространения. Это обусловлено тем, что в силу специфики волокон, во-первых, при высоких температурах они начинают проявлять ползучесть, во-вторых сложно добиться требуемого уровня адгезионного взаимодействия на границе волокно-полимер [1, 2, 3].

Значительно повысить адгезию в материале можно либо подбором связующего, либо модификацией поверхности наполнителя. В данном случае сам тип наполнителя накладывает основные ограничения на использовании типа связующего. Методы модификации поверхности наполнителя, а именно волокон, наиболее практичны и применимы. Из всех используемых методов модификации наполнителя наиболее распространены поверхностная модификация и химическая прививка определенных соединений к поверхности. Для модификации поверхности ПЭ волокон целесообразно применение физических методов.

Исследования [5, 6] показали, что для эффективной обработки поверхности полиэтиленовых волокон возможно применение следующих методов: специальная обработка поверхности волокон γ облучением (радиационно-химическое модифицирование) и облучение в низкотемпературной плазме раз-

личных соединений. Основной задачей при реализации данных методов является обеспечение активирования поверхностного слоя волокна без изменения объемных свойств.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы микропластиков на основе полиэтиленовых волокон – Dyneema SK60 и эпоксидного связующего – типа Araldite LY-5556/HY917/ДУ070 [4].

В настоящее время в радиационной технологии применяются γ -излучение и быстрые электроны. При этом источниками γ -излучения служат преимущественно изотопные гамма-установки на основе ^{60}Co , а источниками быстрых электронов – электронные ускорители. В данном исследовании обработка волокон проводилась на установке «Исследователь РХ-Гамма-30». Установка представляет собой неподвижный источник излучения с «местной» защитой; облучаемый объект перемещается к облучателю. Установка «Исследователь» позволяет вести исследования в проточных, циркуляционных и статических условиях в интервале температур от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+56\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в интервале давлений от 10^{-5} мм рт. ст. до 100 ат. При проведении эксперимента рабочая камера может быть термостатирована. Указанные экспериментальные возможности определяются конструкцией установки и дополнительными приспособлениями (камера высоких температур и давлений, сосуды Дьюара, сменные пробки).

Для проведения радиационно-химических методов обработки поверхности наполнителя были разработаны этапы, учитывающие как особенности обрабатываемых волокон, так и прививаемых соединений:

1. Поверхность волокон тщательно обрабатывалась для удаления как сорбированных соединений, так и остатков технологических загрязнений.

2. Проводился подбор растворителей для каждого класса прививаемых соединений с учетом особенностей взаимодействия растворителя с функциональными группами на поверхности наполнителей.

3. Подбирались оптимальные концентрации и состав пропиточных растворов.

4. Экспериментально определялись оптимальные температурные режимы радиационной обработки.

Непосредственно радиационная обработка проводилась различными способами: радиационно-химическая прививка в растворах, помещаемых в зону облучения; предварительное облучение в контролируемой атмосфере с последующей термической и химической обработкой. Эффективность использованных методов оказалась различной и обсуждение этих фактов будет приведено ниже. Условия проведения реакции в радиационном поле являются весьма жесткими. В нашем случае использовалось излучение со средней энергией 1,1 МэВ γ -квантов. Эта энергия за счет вторичных актов взаимодействия рассеивается так, что в системе возникает множество ионов и радикалов с различными уровнями возбуждения. Наличие широкого спектра активных частиц ведет к множеству реакций. В то же время, ряд реакций, инициируемых излучением, не является желательным. Подавление таких реакций является достаточно сложной задачей, причем чаще всего неразрешимой.

Эффективность методик обработки оценивалась по прочностным характеристикам микропластиков. Для определения последних проводились сдвиговые испытания образцов. Для испытания на сдвиговую прочность изготавливались образцы с контролируемой базой.

Поглощенные дозы варьировались от 4,0 кДж/кг до 300 кДж/кг. Радиационное воздействие осуществлялось на воздухе, в атмосфере азота, в ацетоне и в четыреххлористом углеводе. Изменение свойств волокоценивали по изменению разрывной прочности.

Выявлено, что в интервале значений поглощенных доз от 4 кДж/кг до 20 кДж/кг не происходит заметного падения предела прочности на разрыв в продольном направлении, после чего этот параметр начинает быстро уменьшаться, причем скорость падения зависит от среды, в которой производилось облучение: четыреххлористый углевод – воздух – азот – ацетон.

Радиационно-химический способ модификации поверхности ПЭ волокна осуществляется с применением различных методик путем варьирования природы реагента, растворителя, температуры обработки, погло-

щенной дозы. Выделим группу методов с предварительным облучением поверхности ПЭ волокон с последующей пропиткой в реакционных растворах прививаемого соединения. Облучение применялось с целью создания активных центров, способных взаимодействовать с реагентом. В качестве реагентов были применены следующие соединения: винилацетат; метилметакрилат; малеиновый ангидрид. Пропитка предварительно облученных образцов ПЭ волокон в растворах малеинового ангидрида, винилацетата и метилметакрилата осуществлялась с целью создания активных центров на поверхности при радиационном воздействии, способных вступить в реакцию с перечисленными соединениями. После адсорбции – термообработка при температуре 100 °С в атмосфере азота.

Данные по пределу сдвиговой прочности микропластиков на основе ПЭ жгутов, обработанных по перечисленным методикам и эпоксидного связующего, взятых при площадях 2 мм² и 30 мм², представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значение пределов сдвиговой прочности микропластиков на основе полиэтиленовых волокон и эпоксидного связующего при предварительном облучении наполнителя с поглощенной дозой 8 кДж/кг

Методика обработки*	Предел сдвиговой прочности, МПа; S=2 мм ²	Предел сдвиговой прочности МПа; S=30 мм ²
1	8,0±0,4	3,3±0,2
2	11,0±0,7	7,4±0,4
3	18,5±1,3	8,2±0,6
4	17,3±0,7	6,3±0,3
5	9,9±0,5	5,5±0,3
6	19,8±1,2	9,1±0,5
7	14,8±0,9	8,3±0,5
стандарт	17,0±1,1	7,7±0,5

*1 – Облучение на воздухе. Поглощенная доза 8 кДж/кг.

2 – Облучение на воздухе 100 °С, пропитка в 2 % растворе малеинового ангидрида в ацетоне.

3 – Облучение на воздухе. Поглощенная доза 8 кДж/кг при температуре 25 °С. Последующая пропитка в 2 % растворе малеинового ангидрида в ацетоне.

4 – Облучение на воздухе. Поглощенная

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН С ЦЕЛЬЮ РЕГУЛИРОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ

доза 8 кДж/кг при температуре 25 °С и последующая пропитка в 2 % растворе винилацетата в ацетоне.

5 – Облучение на воздухе. Поглощенная доза 8 кДж/кг при температуре 100 °С и последующая пропитка в 2 % растворе винилацетата в ацетоне.

6 – Облучение на воздухе. Поглощенная доза 8 кДж/кг при температуре 25 °С и последующая пропитка в 2 % растворе метилметакрилата в ацетоне.

7 – Облучение на воздухе. Поглощенная доза 8 кДж/кг при температуре 100 °С и последующая пропитка в 2 % растворе метилметакрилата в ацетоне.

Из приведенных данных видно, что радиационная обработка поверхности ПЭ волокон на воздухе с поглощенной дозой 8 кДж/кг не приводит к существенному улучшению сдвиговых характеристик. Предварительное облучение образца на воздухе без последующей пропитки существенно снижает значение предела сдвиговой прочности ровно как при малых площадях (адгезионное взаимодействие), так и на $S=30 \text{ мм}^2$, т.е. когда исчезает ярко выраженная зависимость сдвиговой прочности от площади контакта. Предварительное облучение при повышенных температурах (до 100 °С) сильнее снижает значение сдвиговой прочности, причем быстрее это сказывается на малых площадях контакта (таблица 2).

Таблица 2 – Значение пределов сдвиговой прочности микропластиков на основе полиэтиленовых волокон и эпоксидного связующего при радиационном воздействии в пропиточных растворах (поглощенная доза 8 кДж/кг)

Методика обработки**	Предел сдвиговой прочности МПа; $S=2 \text{ мм}^2$	Предел сдвиговой прочности, МПа; $S=30 \text{ мм}^2$
1	59,5±4,2	3,1±0,2
2	8,4±0,5	6,9±0,4
3	11,2±0,6	7,0±0,4
4	10,8±0,5	7,3±0,4
стандарт	17,0±1,1	7,7±0,5

**1 – Облучение в 2 % растворе метилметакрилата в ацетоне. Поглощенная доза 8 кДж/кг.

2 – Облучение в 2 % растворе метилметакрилата в четыреххлористом углероде. Поглощенная доза 8 кДж/кг.

3 – Облучение в 2 % растворе винилацетата в ацетоне. Поглощенная доза 8 кДж/кг.

4 – Облучение в 2 % растворе малеинового ангидрида в ацетоне. Поглощенная доза 8 кДж/кг.

Из приведенных данных следует, что сдвиговая прочность микропластиков существенно зависит как от природы реагента, так и от растворителя. Причем, эта зависимость неоднозначна для больших и малых площадей: увеличение адгезионного взаимодействия в 3,5 раза в случае обработки в растворе метилметакрилата в ацетоне сопровождается уменьшением в 2 раза значения сдвиговой прочности для площади контакта 30 мм^2 , а в случае применения раствора метилметакрилата в четыреххлористом углероде наблюдается уменьшение адгезионного взаимодействия в 2 раза при незначительном изменении сдвиговой прочности на площади 30 мм^2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зазулина, З. А. Основы технологии химических волокон / З. А. Зазулина, Т. В. Дружинина, А. А. Конкин. – М.: Химия, 1985. – 304 с.
2. Перепелкин, К. Е. Структура и свойства волокон / К. Е. Перепелкин – М.: Химия, 1992. – 236 с.
3. Кузуб, Л. И. О свойствах полиэтиленовых волокон / Л. И. Кузуб, А. И. Ефремова, Е. Н. Распопова и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1985. – № 6, серия Б. – С. 308–311.
4. Представление композиционных материалов на основе полиэтиленового волокна Dyneema SK60 и эпоксидной матрицы. Performance of Dyneema SK60 Polyethylene Fibre/Epoxy Composites / Scholle K., Jakobs M. // Proceeding of the 9th International Conference of the Society for the Advancement of Material and Process Engineering European. 1988. June 14–16. P. 253–270. – Англ.
5. Ананьева, Е. С. Эффективность применения плазмохимической модификации поверхности углеродных волокон для оптимизации взаимодействия на границе раздела волокно-полимер / Е. С. Ананьева, С. В. Ананьин, В. Б. Маркин // Технология ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки: Материалы 7-ой международной практической конференции-выставки. СПб.: изд-во Политех. Унив-та, 2005, С. 381–391.
6. Ананьева, Е. С. Влияние плазмохимической модификации поверхности углеродных волокон на механизм разрушения углеродных волокон / Е. С. Ананьева, С. В. Ананьин // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2010. – Т. 15, № 3-1н. – С. 1007–1009.

Ананьин Сергей Владимирович – к.т.н., доцент, кафедра современных специальных материалов ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, +7 (3852) 29-09-56.