

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ СО СВЯЗУЮЩИМ ИЗ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА*

П.В. Космачев¹, С.В. Панин², И.Л. Панов¹, Л.К. Шаймерденова¹, А.Е. Винник¹

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

² *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия*

Исследовано влияние предварительной плазменной обработки базальтовых волокон низкотемпературной плазмой атмосферного разряда с убегающими электронами на физико-механические характеристики слоистых композитов со связующим из полиэфирэфиркетона. Проведено сравнение с результатами исследований подобных композитов, армированных углеродным волокном, подвергнутым плазменной обработке при тех же временах воздействия. Показано, что применение предварительной плазменной модификации приводит к существенно лучшему смачиванию поверхности волокон полимером уже после 5 мин обработки. После 10-минутной обработки наблюдаются признаки деградации структуры поверхности базальтовых волокон, сопровождающиеся формированием микрповреждений, что способствует повышению сцепления со связующим, но приводит к снижению прочностных характеристик волокон и композитов. При обработке углеродных волокон в течение 10 мин на их поверхности возникают небольшие по размеру следы эрозии, способствующие повышению межфазной адгезии, однако не столь критичные с позиции снижения прочности на растяжение. Выявленное расхождение в характере воздействия плазмы на базальтовое и углеродное волокно объясняется различиями в свойствах проводимости армирующих материалов, что сказывается на интенсивности повреждений их структуры в процессе обработки, а следовательно, и на деформационно-прочностных характеристиках как самих волокон, так и армированных ими композитов.

Ключевые слова: базальтовое волокно, полиэфирэфиркетон, плазма, ламинат, адгезия, прочность, разрушение.

Введение

Базальтовые волокна (БВ) – волокна, получаемые из природного сырья, а именно базальтовых пород магматического происхождения. По соотношению характеристики/стоимость БВ являются весьма перспективным видом волокон для применения в композиционных материалах: они обладают высокой химической и термической стойкостью (до 580 °С), высокими прочностными характеристиками, низкой гигроскопичностью [1].

В настоящее время накоплен значительный опыт применения БВ в авиапромышленности, судостроении, строительной отрасли, автомобилестроении [2]. При этом основным способом их использования является создание наполненных и непрерывно армированных композиционных материалов на полимерной основе. Согласно отчетам об исследованиях рынка [3], прогнозируется, что объем мирового потребления базальтового волокна вырастет с 283.8 млн долларов США в 2021 г. до 798.6 млн долларов США к 2030 г. при темпах роста 12.2%.

При создании полимерных композитов, армированных базальтовым волокном, возникает ряд ключевых проблем. В частности, поверхность БВ является гладкой и химически инертной, что обуславливает слабое взаимодействие на интерфейсе «полимерная матрица – волокно» [4, 5]. В связи с этим внимание многих исследователей направлено на разработку различных методов повышения адгезионного взаимодействия между компонентами полимерного композита.

Наиболее распространенным с позиции повышения уровня межфазного взаимодействия, а следовательно, и механических свойств всего композита является нанесение на поверхность БВ специальных промоутеров адгезии – аппретов (sizing agents). Последние являются «переходным слоем», химически связывающим БВ с материалом матрицы. В состав такого слоя могут входить полимеры [4, 6], структуры на основе оксидов [7, 8], фосфатные [9], гибридные покрытия [10] и др. Слой аппрета на поверхности обеспечивает механическую и химическую адгезию между волокном и матрицей при одновременном повышении стоимости и временных затрат на обработку.

Другим эффективным способом повышения межфазной адгезии, в том числе при армировании полимеров базальтовыми волокнами, является их плазменная обработка. Атмосферная плазма активирует поверхность волокна, повышая ее свободную энергию, и создает более развитую по-

* Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № FSWM-2022-0018.

верхность [11]. В сравнении с химическими способами модификации плазменный метод имеет ряд преимуществ, в частности, не требуется применение химических реагентов и воды, а время обработки, как правило, не превышает единиц минут [12].

В литературе представлены результаты исследований плазменной активации БВ для повышения их адгезии к полимерным матрицам (связующим). Wang G.J. и др. [11] использовали плазму кислорода, аргона, водорода и смеси газов азота и водорода при атмосферном давлении для модификации поверхности базальтовых волокон. Достигнуто увеличение шероховатости поверхности волокон, а также формирование на них структур $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ и $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ и функциональных групп $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$ и др. При этом наблюдалось незначительное снижение прочности волокон. Kim M.T. и др. [13] проводили обработку БВ низкотемпературной атмосферно-кислородной плазмой перед изготовлением эпоксидных композитов. По сравнению с композитами с необработанными БВ плазменная модификация обеспечивала повышение адгезионной связи на межфазных границах волокно/смола и показала прирост межслойной вязкости разрушения на 16%. При этом в базальтовой ткани улучшилась смачиваемость и происходило образование поверхности химических функциональных групп (содержащих азот и кислород). Dowling D.P. и др. [14] провели сравнительное исследование образцов, изготовленных из полипропиленовых (ПП) нитей, армированных аппретированным непрерывным базальтовым волокном с предварительной плазменной обработкой и без нее. Показано, что плазменная обработка увеличила смачиваемость волокна (краевой угол смачивания водой уменьшился с 86° до $< 10^\circ$). Также увеличилось содержание кислородсодержащих функциональных групп на поверхности, что отразилось на более гомогенном распределении полимера на активированном в плазме волокне. Затем из полипропилен/БВ филаментов изготавливали образцы методом 3D-печати. При механических испытаниях на трехточечный изгиб и межслойный сдвиг показано, что образцы ПП/БВ с предварительной плазменной обработкой имели значения пределов прочности на 12 и 13% выше в сравнении с ПП/БВ без активации. Исследование методом компьютерной томографии показало уменьшение количества пор в случае композитов с активированным волокном.

Таким образом, плазменная модификация базальтовых волокон при создании полимерных композитов является актуальным и перспективным направлением исследований. Цель данной работы – оценка влияния предварительной плазменной обработки БВ плазмой атмосферного разряда с убегающими электронами на физико-механические характеристики слоистых композитов (ламинатов) со связующим из полиэфирэфиркетона (ПЭЭК).

Материалы и методика исследования

В качестве термопластического связующего использовали пленку ПЭЭК толщиной 250 мкм (Aptiv 2000, «Victrex», Великобритания). Для армирования применяли ленты однонаправленных базальтовых волокон B-UD-10-540-KV-41: суммарный вес 540 г/м^2 , линейная плотность волокон 1200 текс (ООО «Каменный век», Россия). Соотношение компонентов изготавливаемых ламинатов (40 об.% – БВ, 60 об.% – ПЭЭК-связующее) было выбрано на основании проведенного анализа научной литературы, а также результатов предыдущих исследований авторов [15].

Для модификации поверхности БВ применяли установку для обработки материалов низкотемпературной плазмой атмосферного разряда с убегающими электронами (РУЭ) (atmospheric Discharge with Runaway Electrons – DRE) [16, 17]. Ленты БВ послойно помещали на конвейерную ленту установки, движущуюся под «сеткой» электродов. Расстояние от БВ до расположенного над ними блока электродов составляло 50 мм. Каждый электрод является точкой стабильной пространственной привязки одного из каналов разряда убегающих электронов и обеспечивает обработку объекта в своем канале. Расстояние между соседними иглами высоковольтного блока электродов составляет 6–12 мм. Это позволяет эффективно и равномерно обрабатывать убегающими электронами волокнистые материалы по всей поверхности.

Низкотемпературную РУЭ-плазменную обработку проводили в режиме непрерывной генерации импульсов. Амплитуда импульсов выходного напряжения составляла 56 кВ, длительность фронта импульса – 10 нс, длительность импульса на полувысоте – 40 нс. Данный режим был выбран на основании накопленного опыта обработки различных волокнистых материалов [16]. Единственным варьируемым параметром являлось время обработки БВ, которое при воздействии с каждой стороны ленты составляло 5 и 10 мин.

Прямоугольные фрагменты нарезанной пленки ПЭЭК, а также подвергнутые плазменной обработке с двух сторон ленты базальтовых волокон поочередно послойно укладывали в пресс-форму. Полное количество слоев составляло 23 (12 слоев ПЭЭК-пленки и 11 слоев БВ-волокон; внешние слои были из ПЭЭК-пленки). Спекание производили в термогидравлическом прессе GT-7014 («GOTECH Testing Machines Inc.», Тайвань). Температура спекания составляла 400 °С, давление – 6.5 МПа, время выдержки под давлением – 30 мин. Остывание заготовок проводилось при давлении 4 МПа при скорости 2 °С/мин. Полученные заготовки в форме прямоугольных плиток имели размеры 270×250×4 мм. Образцы для механических испытаний необходимых размеров изготавливали на вертикальном фрезерном станке с числовым программным управлением.

Испытания на межслоевой сдвиг (изгиб короткой балки) проводили согласно ASTM D2344M-16. Использовали электромеханическую испытательную машину Instron 5582 («Instron», США). Скорость перемещения подвижного захвата составляла 1 мм/мин, размер образцов – 24×8×4 мм. Показатели прочностных свойств при трехточечном изгибе композитов определяли при испытаниях по стандарту ASTM D7264M-15. Размер образцов составлял 153×13×4 мм, скорость перемещения подвижного захвата – 1 мм/мин.

Испытания на растяжение проводили в соответствии со стандартом ASTM D3039M-14. Нагружение осуществляли на универсальной серво-гидравлической испытательной машине UTM 100kN («Biss», Индия). Скорость перемещения захвата составляла 2 мм/мин. Образцы для испытаний имели форму прямоугольных пластин размером 250×15×4 мм. При закреплении образцов начальное расстояние между захватами составляло 150 мм.

Анализ поверхности волокон и структуры полимерных слоистых композитов проводили в Томском региональном центре коллективного пользования ТГУ (Центр (№ 13.ЦКП.21.0012) поддержан грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-693) с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) в системе с электронным (сфокусированным) пучком Quanta 200 3D («FEI», США) при ускоряющем напряжении 20 кВ. На поверхность излома образцов с целью обеспечения электропроводности наносилась пленка меди толщиной 10 нм с помощью вакуумного испарителя «JEOL JEE-420» («JEOL USA, Inc.», Peabody, MA, USA).

Результаты и их обсуждение

Сводные данные по результатам испытаний на межслоевой сдвиг композитов ПЭЭК/БВ (изгиб короткой балки) представлены на рис. 1 и в табл. 1. Для сравнения показаны данные для идентично армированных ПЭЭК-композитов с углеродными волокнами (УВ), подвергнутыми РУЭ-плазменной обработке при тех же временах воздействия [18].

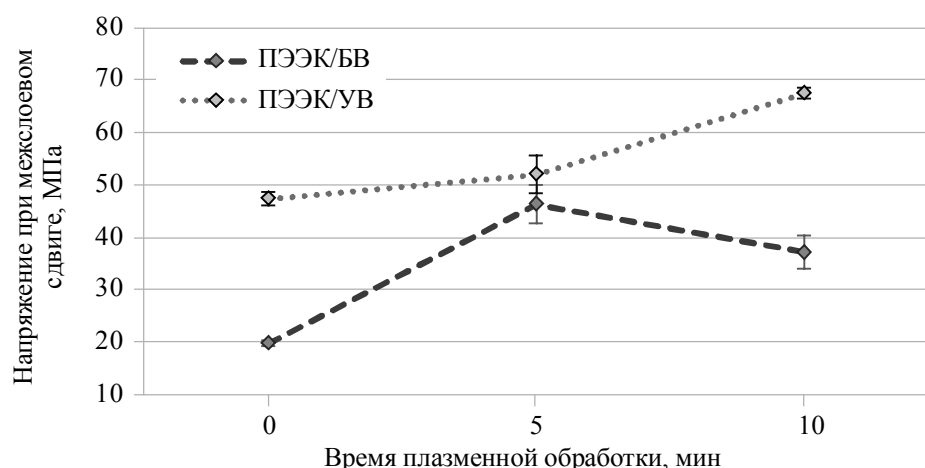


Рис. 1. Зависимость предела прочности при сдвиге образцов слоистых композитов от времени предварительной плазменной обработки армирующих волокон

Видно, что максимальное повышение прочностных свойств в случае ПЭЭК/БВ-композита происходило при времени обработки 5 мин (повышение прочности на межслоевой сдвиг составило 135%). Однако при дальнейшем увеличении времени плазменного воздействия указанная характеристика заметно снижалась. В то же время в случае ПЭЭК/УВ-композита в пределах указан-

ного диапазона времен РУЭ-плазменной обработки предел прочности при изгибе возрастал по мере увеличения времени воздействия. При этом повышение анализируемого параметра не превышало 43%. Причины данного явления будут обсуждены ниже. Для ПЭЭК/БВ-композитов дальнейшие исследования проводили только для времени плазменного воздействия на БВ 5 мин. Также для сравнения далее приведены данные для ПЭЭК-УВ-композитов при времени плазменной обработки 10 мин.

Таблица 1

Сдвиговая прочность композитов (при изгибе короткой балки)

Образец	Время обработки волокна в плазме, мин	Предел прочности при сдвиге, МПа	Прирост предела прочности, %
ПЭЭК/БВ	0	19.7±0.5	–
	5	46.3±3.7	+ 135
	10	37.2±3.1	+ 89
ПЭЭК/УВ	0	47.5±1.4	–
	5	51.9±3.6	+ 10
	10	67.5±1.1	+ 43

На рис. 2 представлены диаграммы трехточечного изгиба ПЭЭК/БВ-композитов без и после РУЭ-обработки $t = 5$ мин. Показано, что в результате модифицирования макроразрушение композитов наступало при меньшей величине стрелы прогиба. При этом не наблюдалось существенного повышения предела прочности и модуля упругости. В случае идентичного испытания ПЭЭК/УВ-композитов при времени РУЭ-обработки армирующих волокон 10 мин в случае трехточечного изгиба длинной балки (табл. 2) наблюдали одновременное повышение на 11 и 14% (до 89.4 ГПа и 877 МПа соответственно). Таким образом, в случае композитов с БВ при минимальном различии прочностных свойств наблюдали снижение пластичности.

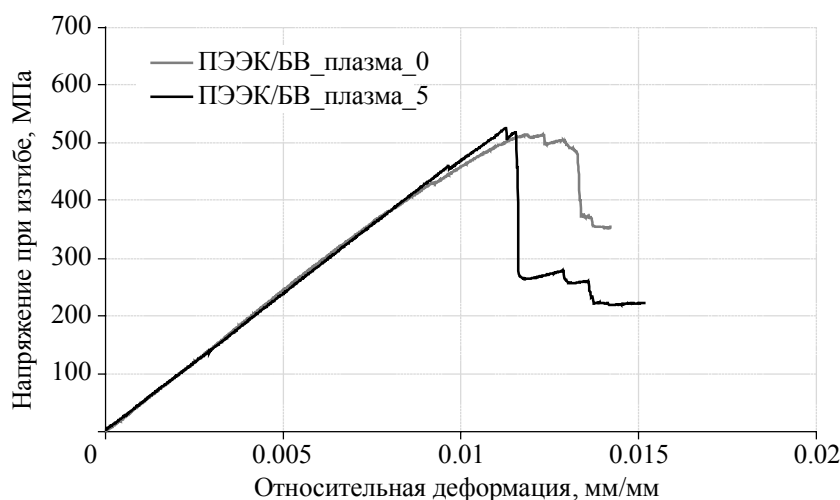


Рис. 2. Диаграммы нагружения при трехточечном изгибе образцов композитов ПЭЭК/БВ

Таблица 2

Физико-механические свойства армированных слоистых полимерных композитов при трехточечном изгибе

Образец	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Относительная деформация при разрушении, мм/мм
ПЭЭК/БВ плазма $t = 0$ мин	45.2±3.2	515±42	0.014±0.02
ПЭЭК/БВ плазма $t = 5$ мин	47.8±1.3	525±26	0.012±0.01
ПЭЭК/УВ плазма $t = 0$ мин	82.6±2.4	770±63	0.012±0.01
ПЭЭК/УВ плазма $t = 10$ мин	89.4±3.5	877±52	0.011±0.02

Поскольку при изгибе длинной балки БВ испытывают преобладающее действие растягивающих напряжений, то проведены испытания на одноосное растяжение (рис. 3, табл. 3).

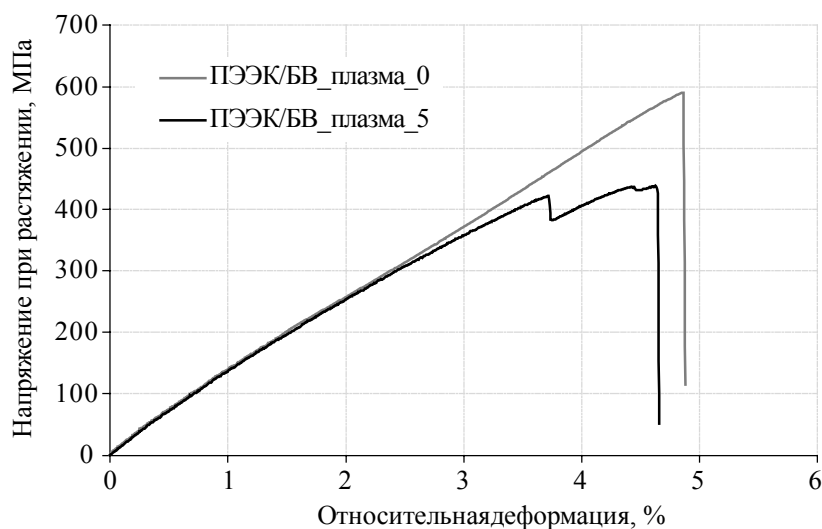


Рис. 3. Диаграммы нагружения при растяжении образцов композитов ПЭЭК/БВ

Таблица 3

**Физико-механические свойства
армированных слоистых полимерных композитов при растяжении**

Образец	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительная деформация при разрушении, мм/мм
ПЭЭК/БВ плазма $t = 0$ мин	11.9 ± 0.8	582 ± 25	0.049 ± 0.003
ПЭЭК/БВ плазма $t = 5$ мин	12.0 ± 1.1	439 ± 12	0.048 ± 0.005
ПЭЭК/УВ плазма $t = 0$ мин	18.5 ± 1.7	1016 ± 106	0.063 ± 0.003
ПЭЭК/УВ плазма $t = 10$ мин	18.8 ± 1.6	874 ± 62	0.062 ± 0.005

Видно, что при фактически идентичных величинах модуля упругости (~ 12 ГПа) заметно снижался предел прочности, а разрушение начиналось при меньших степенях деформации в композитах с обработанным волокном. Подобный эффект наблюдался и в ПЭЭК/УВ-композитах (при времени РУЭ-обработки 10 мин). Таким образом, позитивный эффект от повышения сопротивления изгибу, в том числе механизму межслоевого сдвига, нивелировался снижением деформационно-прочностных свойств при растяжении.

На рис. 4 показаны РЭМ-изображения поверхности сколов композитов ПЭЭК/БВ. В случае необработанных БВ видно, что поверхность волокон плохо смачивается полимерным связующим, а при разрушении по межфазной границе раздела фрагменты ПЭЭК не сохраняются по поверхности БВ (рис. 4, а). Применение РУЭ-плазменной обработки приводило к существенно лучшему смачиванию поверхности волокон полимером, а при разрушении фрагменты связующего в значительном количестве сохранялись на поверхности БВ (рис. 4, б). Причем данный эффект только усиливается с повышением времени воздействия (на рис. 4, в виден закрепившийся на поверхности БВ фрагмент ПЭЭК достаточной большой толщины).

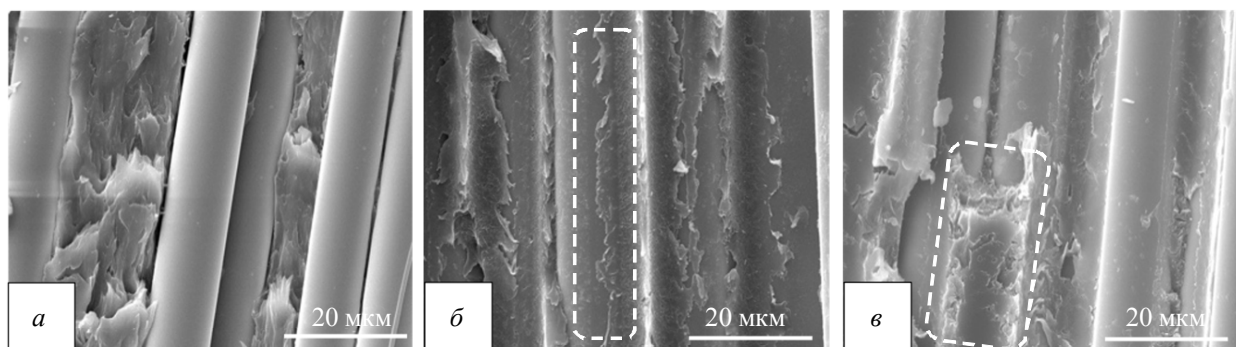


Рис. 4. РЭМ-изображения структуры композитов: ПЭЭК/БВ исходное (а); ПЭЭК/БВ после плазменной обработки в течение 5 мин (б) и 10 мин (в)

Проведен анализ РЭМ-изображений БВ после РУЭ-плазменной обработки при варьировании времени воздействия (рис. 5). Видно, что поверхность необработанных БВ гладкая, без очевидных шероховатостей (рис. 5, а). Подобное качество поверхности может быть также обусловлено наличием на поверхности технологического аппрета для данного класса БВ, ориентированного для эпоксидного связующего.

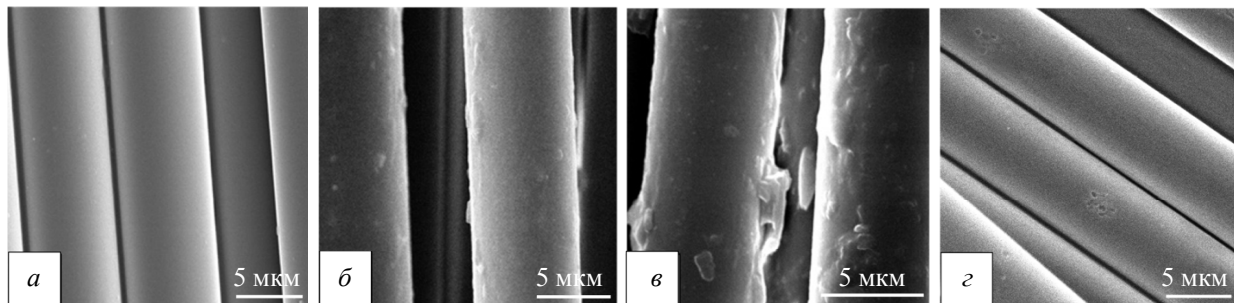


Рис. 5. РЭМ-изображения базальтовых волокон до (а) и после плазменной модификации в течение: 5 мин (б), 10 мин (в), а также УВ при времени РУЭ-воздействия 10 мин (г)

После РУЭ-плазменной обработки БВ уже при времени 5 мин на их поверхности формируются выраженные неоднородности, что может быть обусловлено в том числе деградацией аппрета в результате взаимодействия с низкотемпературной плазмой (рис. 5, б). Это должно способствовать повышению уровня механического зацепления (механической составляющей адгезии) полимера к волокну. После обработки в течение 10 мин (рис. 5, в) наблюдались признаки деградации структуры на поверхности БВ, что сопровождается формированием микроповреждений. Это, с одной стороны, должно способствовать повышению сцепления с ПЭЖ-связующим, с другой стороны, неизбежно должно приводить к снижению прочностных характеристик как самих волокон, так и армированных ими композитов. В наибольшей степени это проявилось в случае испытаний на растяжение (рис. 3). Так, на поверхности УВ при времени РУЭ-обработки 10 мин наблюдались небольшие по размеру следы эрозии (рис. 5, г), которые способствуют повышению межфазной адгезии, однако не столь критичны с позиции снижения прочности на растяжение (табл. 2 и 3).

Выявленное различие в характере воздействия РУЭ-плазмы на БВ и УВ авторы интерпретируют следующим образом. Первоначально под действием низкотемпературной плазмы развивается деградация эпоксидного аппрета на поверхности обоих типов волокон [18]. Последний является диэлектриком. Наблюдавшиеся при обработке в плазменном канале периодические пробои в случае УВ проходят только через аппрет, поскольку углеродные волокна являются проводящими. В месте локального пробоя может развиваться и локальная эрозия на поверхности УВ. Базальтовые волокна не являются проводящими, поэтому развитие локальных электрических пробоев сопровождается выраженной эрозией, особенно при увеличении времени обработки (рис. 5, в). Таким образом, БВ являются более чувствительными к РУЭ-обработке с позиции возникновения на поверхности повреждений структуры, способных оказать критическое влияние на деформационно-прочностные свойства.

В перспективе контроль поврежденности слоистых ПЭЖ-УВ-композитов, подвергнутых различным типам внешних воздействий, может быть осуществлен с применением цифровых детекторов рентгеновского и гамма-излучений [19, 20]. Такой класс приборов сделает возможным получение данных об изменении структуры непосредственно в процессе внешнего воздействия.

Выводы

Проведена оценка влияния предварительной обработки БВ низкотемпературной атмосферной РУЭ-плазмой на физико-механические характеристики слоистых композитов со связующим из ПЭЖ. Выполнено сравнение с данными идентично армированных ПЭЖ/УВ-композитов при обработке по тем же режимам.

Показано, что применение РУЭ-плазменной обработки приводит к существенно лучшему смачиванию поверхности волокон полимером. Данный эффект усиливается с повышением времени воздействия. Гладкая поверхность необработанных БВ после РУЭ-плазменной обработки уже при времени 5 мин приобретает выраженные неоднородности, обусловленные в том числе дегра-

дацией аппрета. Это способствует повышению уровня механической составляющей адгезии полимера к волокну. После обработки в течение 10 мин наблюдаются признаки деградации структуры на поверхности БВ, сопровождающиеся формированием микроповреждений. Это, с одной стороны, способствует повышению сцепления с ПЭЭК-связующим, но с другой – одновременно приводит к снижению прочностных характеристик волокон и композитов. В случае идентичной обработки УВ продолжительностью 10 мин, на их поверхности формируются небольшие по размеру следы эрозии, способствующие повышению межфазной адгезии и не столь критичные с позиции снижения прочности на растяжение.

Выявленное расхождение в характере воздействия РУЭ-плазмы на БВ и УВ трактуется различиями в проводимости материалов армирующих волокон, что сказывается на интенсивности повреждений их структуры поверхностного слоя в процессе обработки, а следовательно, и на деформационно-прочностных свойствах как самих волокон, так и армированных ими композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim D., Mittal G., Kim M., et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 473 – P. 55–58.
2. Jamshaid H., Mishra R. // *J. Text. Inst.* – 2015. – V. 107. – P. 923–937.
3. Basalt Fiber Market Size & Share Forecast Report 2022-2030. – P&S Intelligence, 2022. – URL: www.psmarketresearch.com/market-analysis/basalt-fiber-market.
4. Jia H., Liu C., Qiao Y., et al. // *Polymers.* – 2022. – V. 14. – Art. 2947.
5. Zhou S., Wang J., Wang S., et al. // *Mater. Chem. Phys.* – 2018. – V. 217. – P. 315–322.
6. Lilli M., Zvonek M., Cech V., et al. // *Compos. Com.* – 2021. – V. 27. – Art. ID 100769.
7. Preda N., Costa S.A., Lilli M., et al. // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* – 2021. – V. 149. – Art. 106488.
8. Lilli M., Sbardella F., Bavasso I., et al. // *Compos. Inter.* – 2020. – P. 1–23.
9. Wang Z.T., Luo H.J., Zhang L., et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – V. 521. – Art. 146196.
10. Wei B., Cao H., Song S. // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* – 2011. – V. 42. – P. 22–29.
11. Wang G.J., Liu Y.W., Guo Y.J., et al. // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – V. 201. – P. 6565–6568.
12. Haji A., Kan C.-W. // *Green Chem. Sust. Text.* – 2021. – P. 265–277.
13. Kim M.T., Kim M.H., Rhee K.Y., et al. // *Compos. Part B. Eng.* – 2011. – V. 42. – P. 499–504.
14. Dowling D.P., Abourayana H.M., Brantseva T., et al. // *Plasm. Proc. Polym.* – 2019. – V. 17. – Art. 1900143.
15. Kosmachev P.V., Alexenko V.O., Bochkareva S.A., Panin S.V. // *Polymers.* – 2021. – V. 13. – P. 2268.
16. Ложкомоев А.С., Глазкова Е.А., Хоробрая Е.Г. и др. // *Изв. вузов. Физика.* – 2013. – Т. 56. – № 4. – С. 22–26.
17. Mesyats G.A., Yalandin M.I., Zubarev N.M., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2020. – V. 116. – Art. 063501.
18. Kosmachev P.V., Panin S.V., Panov I.L., Bochkareva S.A. // *Materials.* – 2022. – V. 15. – Art. 7625.
19. Vorobiev A.P., Golovnya S.N., Gorokhov S.A., et al. // *Biomed. Eng.* – 2013. – V. 46. – P. 194–198.
20. Tsigaridas S., Ponchut C., Tolbanov O., et al. // *J. Instrumentation.* – 2021. – V. 16. – P01032.

Поступила в редакцию 11.11.2022,
принята в печать 22.11.2022.

Космачев Павел Владимирович, к.т.н., зав. лабораторией НИ ТГУ, e-mail: kosmachev@mail.tsu.ru;

Панин Сергей Викторович, д.т.н., зав. лабораторией ИФПМ СО РАН, e-mail: svp@ispms.ru;

Панов Илья Леонидович, мл. науч. сотр. НИ ТГУ, e-mail: panov.iliya@mail.ru;

Шаймерденова Лейла Калитаевна, мл. науч. сотр. НИ ТГУ, e-mail: shaimerdenova.l@gmail.com;

Винник Александр Евгеньевич, инженер-исследователь НИ ТГУ, e-mail: evg2v@mail.ru.