

И. Ш. Абдуллин, И. А. Сунгатуллин, И. А. Гришанова,  
И. М. Гильмутдинов, А. Н. Сабирзянов, О. С. Мигачева

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

*Ключевые слова:* сверхмодульный полиэтилен, модификация, сверхкритический диоксид углерода, свойство, пористость, набухаемость.

*Создана установка по модификации сверхмодульного полиэтилена в среде сверхкритического диоксида углерода. Модифицированные образцы исследованы микроскопическим методом на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (ЛСМ) марки LEXT OLS 4000, пористость модифицированных образцов относительно исходных увеличилась до 30 раз, набухаемость составила 4-5 масс.%. Механические свойства определялись на разрывной машине марки РМ 50 в соответствии с международным стандартом (ISO 5079:1995).*

*Keywords:* sverhmodulny polyethylene, modification, supercritical carbon dioxide, the property, porosity, swelling.

*The apparatus for modifying sverhmodulnogo polyethylene in supercritical carbon dioxide. Modified samples were studied by the microscopic method for confocal laser scanning microscope (LSM) brands LEXT OLS 4000, porosity modified samples above baseline increased to 30 times, the swelling was 4-5 wt.%. Mechanical properties were determined by tensile testing machine brand RM 50 in compliance with the international standard (ISO 5079:1995).*

### Введение

Одним из материалов с высокими техническими свойствами, перспективным для композиционных материалов, является сверхмодульный полиэтилен (СВМПЭ). СВМПЭ обладает высокой стойкостью к агрессивным химическим веществам, за исключением окисляющих кислот, характеризуются предельно низким поглощением влаги и очень низким коэффициентом трения. Материал является самосмазывающимся и обладает высокой устойчивостью к истиранию. Некоторые его разновидности в 15 раз более устойчивы к истиранию, чем углеродистая сталь. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен не имеет запаха, вкуса и нетоксичен. На основе этого полимера создаются очень жесткие композиционные материалы с высокой ударной прочностью.

Создание композиционных материалов на основе СВМПЭ расширяет границы его использования. С целью повышения прочности композиционного материала на основе СВМПЭ проводится его модификация [1]. Для модификации полимеров в последние годы широко используются сверхкритические среды, в частности, диоксид углерода [2-4], позволяющие увеличить пористость материала и, как следствие, адгезионную прочность композита.

Анализ литературных данных [3,4] свидетельствует о том, что при модификации в среде сверхкритического диоксида углерода степень набухания блочного образца СВМПЭ составляет порядка 3,6 масс.%. В связи с этим определен интерес представляло исследование модификации сверхмодульного полиэтилена в виде непрерывных многофиламентных волокон и тканей на их основе сверхкритическим диоксидом углерода.

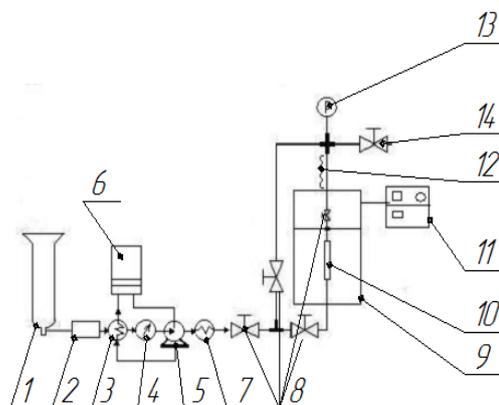
Задачей данного исследования является изучение влияния воздействия сверхкритической среды диоксида углерода на физико-механические свойства сверхмодульного полиэтилена.

В качестве объектов исследования выбраны текстильные материалы на основе сверхмодульного

полиэтилена в виде волокон марки Duneeta (производство Нидерланды), волокон марки D 800 и ткани полотняного переплетения на их основе (производство Китая).

### Методы и методика исследования

Для проведения обработки образцов в среде сверхкритического диоксида углерода была использована модернизированная установка фирмы Thar (рис.1) [4,5].



**Рис. 1 - Принципиальная схема установки: 1 – баллон с CO<sub>2</sub>, 2 – фильтр-осушитель, 3 – теплообменник охлаждения, 4 – расходомер, 5 – насос высокого давления, 6 – термостат, 7 – электроннагреватель, 8 – вентиль, 9 – воздушный термостат, 10 – экспериментальная ячейка, 11 – блок управления температурой и давлением, 12 – нагреватель, 13 – манометр, 14 – дроссельный вентиль**

Принципиальная схема экспериментальной установки включает в себя: насос высокого давления (5), теплообменник охлаждения CO<sub>2</sub> (3), расходомер марки Siemens MASS 6000 (Германия) (4), воздушный термостат (9), экспериментальную ячейку (10), дрос-

сельный вентиль и систему защиты и контроля (12), изготовлены системы крепления образцов СВМПЭ.

Установка обладает следующими техническими характеристиками: рабочее давление 6–40 МПа, номинальный массовый расход сверхкритического растворителя 0,83 г/с, рабочая температура от 293 до 573 К.

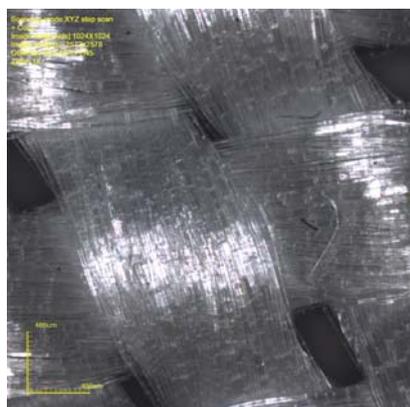
Методика проведения процесса обработки СВМПЭ образцов заключалась в следующем. Перед началом эксперимента производится загрузка исследуемого вещества в ячейку (10). Далее включается термостат (6), который требуется для охлаждения головок насоса (5) и теплообменника (3). Процесс термостатирования продолжается до тех пор, пока температура охлаждающей жидкости не достигнет значения  $-5^{\circ}\text{C}$ .

Температура ячейки задаётся и поддерживается с помощью блока управления (11). Далее открывается вентиль баллона (1) откуда диоксид углерода с первоначальным давлением 5–6 Мпа попадает в охлаждающий теплообменник (3) через фильтр осушитель (2). После перехода в жидкую фазу  $\text{CO}_2$  через расходомер (4) поступает в насос (5), где сжимается до заданного давления, после чего диоксид углерода поступает в ячейку (10), которая находится внутри воздушного термостата (9). Вследствие нагрева  $\text{CO}_2$  переходит в сверхкритическое состояние и начинает взаимодействовать с исследуемым веществом. После выдержки в сверхкритическом состоянии температуру в ячейке снижают до комнатной и медленно сбрасывают давление в системе. Вентиль (8) находится в открытом положении, а дроссель – вентиль (14) позволяет контролировать расход  $\text{CO}_2$ , тем самым и скорость изменения давления.

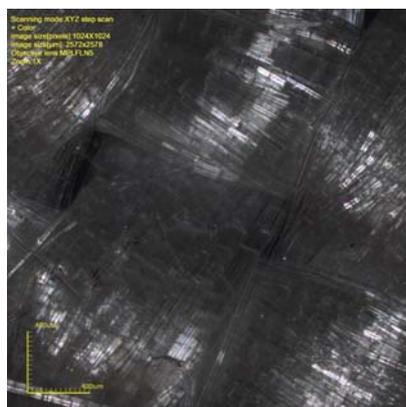
В качестве методов анализа использовались микроскопический метод исследования на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (ЛСМ) марки LEXT OLS 4000 (производство фирмы Olympus), гравиметрический анализ, пикнометрическим методом для определения пористости, описанном в работе [7], механические свойства определялись на разрывной машине марки PM 50 в соответствии с международным стандартом (ISO 5079:1995).

### Результаты исследования и выводы

Параметры проведения процесса и результаты экспериментов приведены в таблице 1.



а



б

Рис. 2 – ЛСМ-изображения исходной (а) и модифицированной (б) ткани D 800 ( $\times 107$ )

Данные таблицы свидетельствуют об увеличении пористости модифицированных образцов СВМПЭ, причем пористость волокон марки D 800 увеличивается, примерно, в 2 раза, а волокон Дупеета – примерно в 6 раз. Пористость ткани полотняного переплетения после модификации возрастает в 35 раз.

Микрофотографии исходных и обработанных флюидами образцов представлены на рис. 2–4.

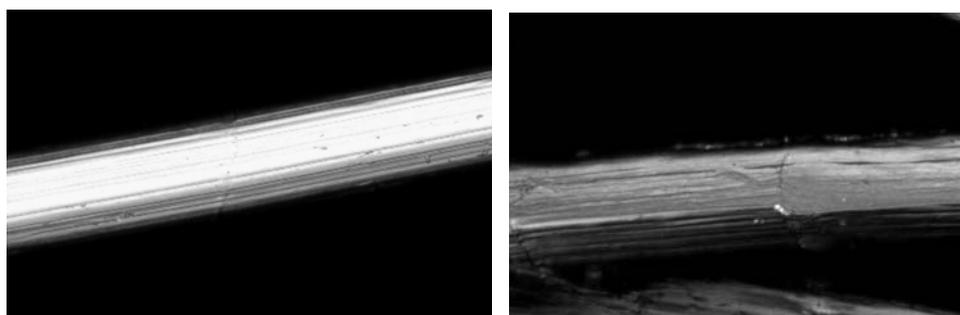
Таблица 1 - Значение пористости СВМПЭ материалов, обработанных флюидами

№	Наименование образца	Температура выдержки в СКФ, $^{\circ}\text{C}$	Давление выдержки в СКФ, Мпа	Время выдержки в СКФ, час	Объем пор, $\text{мм}^3$		Пористость, %	
					исх	модиф	исх	модиф
1	Волокно D 800	90	30	6	1,615	1,970	5,250	9,185
2	Ткань на основе волокон D 800	90	30	7	0,013	0,636	0,012	0,428
3	Дупеета (гидрофильные)	90	30	6	0,12	0,79	0,3	1,9

Анализ изображений (рис. 2 – 4) исходных и модифицированных филаментов волокон свидетельствует об увеличении диаметра последних на 4–5 масс. % (происходит их набухание), а в тканях полотняного переплетения наблюдается значительное уменьшение межволоконные пространства (в 3–4 раза).

Изменение массы модифицированными флюидами волокон в процессе выдержки представлено на рис. 5.

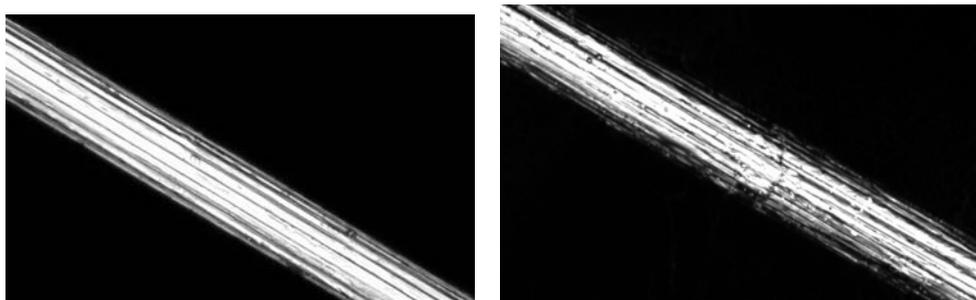
Гравиметрический анализ модифицированных сверхкритическим  $\text{CO}_2$  образца марки D 800 показал, что в течение первых двух суток наблюдается резкое снижение его веса, затем угол наклона кривой уменьшается, а после истечения 6–8 суток вес образца стабилизируется (рис. 5). Полученные данные связаны с десорбцией диоксида углерода из объема волокон сверхмодульного полиэтилена.



а

б

Рис. 3 – ЛСМ-изображения исходного (а) и модифицированных (б) филаментов D 800 ( × 2138)



а

б

Рис. 4 – ЛСМ-изображения исходного (а) и модифицированных (б) филаментов Дупеета ( × 2138)

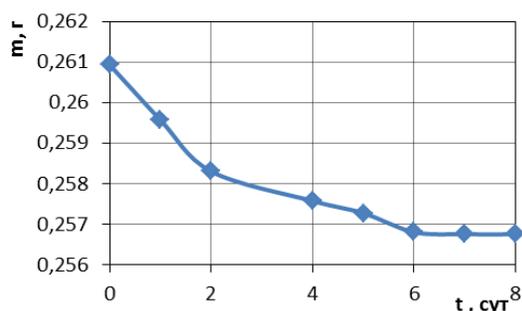


Рис. 5 – Изменение массы модифицированного в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  волокна D 800 во времени

Деформационные кривые исходных и обработанных флюидами образцов волокон представлены на рис. 6.

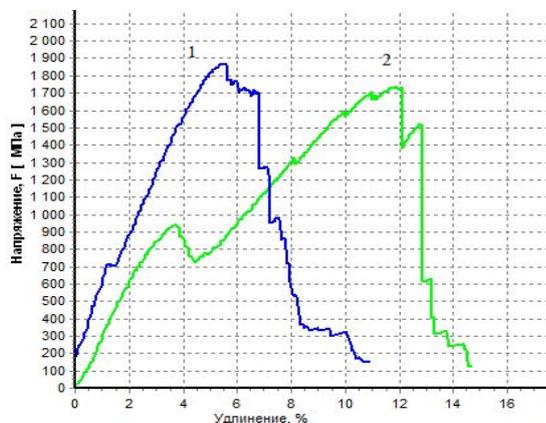


Рис. 6 – Деформационные кривые исходных (1) и модифицированных (2) волокон D 800

Полученные кривые указывают на незначительное снижение прочности волокон марки D800 (примерно до 9 %) после модификации в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , по сравнению с прочностью исходного волокна, вероятно за счет разрыва межмолекулярных связей между фибриллами волокон вследствие набухания.

### Выводы

1. Модернизирована установка для модификации полимеров в газах и жидкостях в сверхкритическом состоянии
2. У образцов СВМПЭ волокон и тканей в среде сверхкритического диоксида углерода наблюдается увеличение пористости и степени набухания
3. Снижение прочности модифицированных во флюидной среде образцов волокон сверхмодульного полиэтилена не превышает 9%.

### Литература

- 1 И.А. Гришанова, Е.А. Сергеева, С.В.Илюшина, М.Ф. Шаехов / Влияние природы и состава плазмообразующей среды на физико-механические свойства высокомолекулярных полиэтиленовых волокон // Вестник Казанского технологического университета. – Казань.– 2010. – №10. – С. 231-236.
2. Наумкин А.В., Краснов А.П., Саид-Галиев Э.Е. Диоксид углерода в поверхностных слоях сверхвысокомолекулярного полиэтилена / ДАН, - 2008, -Т.419, № 5, -с. 641-645.
3. Краснов А.П., Токарева Н.В., Афоничева О.В. и др. Свойства монолитных образцов сополимера ПММА в период пластификации сверхкритическим диоксидом углерода/ Пластич. массы, - 2002, - № 9, - с.17-19.

4. Вопилов Ю.Е., Никитин Л.Н., Бузин М.И. и др. Свойства фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена, растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода / ВМС, - серия А, - 2012,- Т.54, № 6, - с. 842-850.
4. Кузнецова И.В. Диспергирование ибупрофена методом быстрого расширения сверхкритического раствора / И.В. Кузнецова, Р.Р. Илалов, И.И. Гильмутдинов, И.М. Гильмутдинов, А.А. Мухамадиев, А.Н. Сабирзянов // Вестник Казанского технологического университета. – Казань.– 2011. – №3. – С. 38-43.
5. Гильмутдинов И.И. Получение композиционных материалов быстрым расширением сверхкритических растворов/ И.В. Кузнецова, И.И. Гильмутдинов, И.М. Гильмутдинов, А.А. Мухамадиев, А.Н. Сабирзянов // Вестник Казанского технологического университета. – Казань.– 2012. – №9. – С. 59-61.
6. Ф.С. Шарифуллин, Дисс. к. т.н. КГТУ- Казань, 2006 г, 147с. Разработка технологии получения мехового полуфабриката с модификацией волосяного покрова низкотемпературной плазмой.

---

© **И. Ш. Абдуллин** - д.т.н. проф. зав. каф. ПНТВМ КНИТУ, tkim1@kstu.ru; **И. А. Сунгатуллин** – магистр КНИТУ; **И. А. Гришанова** – доцент каф. МТ КНИТУ; **И. М. Гильмутдинов** - к.т.н. доцент каф. ТОТ КНИТУ; **А. Н. Сабирзянов** – проф. каф. ТОТ КНИТУ; **О. С. Мигачева** – асп. каф. МТ КНИТУ, olenka\_m88@mail.ru.