

И. Ш. Абдуллин, Е. С. Нефедьев, Р. Г. Ибрагимов,
О. В. Зайцева, В. В. Вишнеvский, Н. В. Осипов, Л. Р. Ахметшина

ХАРАКТЕРИСТИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ В ТКАНЯХ С МЕМБРАННЫМ ПОКРЫТИЕМ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ключевые слова: плазма, модификация, мембрана, ткань с мембранным покрытием, гидрофобность, порометрия, капиллярная потоковая порометрия, точка пузырька, распределение пор по размерам.

Рассмотрен современный газодинамический метод определения изменения пористости ткани с мембранным покрытием, обработанной неравновесной низкотемпературной плазмой (ННТП). Экспериментально доказано, что в результате воздействия ННТП на ткань с мембранным покрытием, происходит очистка, упорядочивание и структурирование пор.

Keywords: plasma modification, a membrane, fabric with membrane coating, porosimetry, capillary streaming porosimetry, the pore size distribution.

The modern gas-dynamic method for determining changes in porosity fabric with membrane coating treated with nonequilibrium low-temperature plasma (NNLP). Experimentally proved that the resulting impact on the NNLP fabric with membrane coating is cleaning, ordering and structuring pores.

Введение

Существует несколько основных подходов к измерению пористости и анализу структуры поверхности материала (рис. 1):

- метод газовой адсорбции (физической и химической);
- метод ртутной проникающей порозиметрии;
- газодинамический метод (метод «точки пузырька»).

Каждый из этих методов демонстрирует максимальную эффективность при измерении пор в строго определенном диапазоне. Поэтому выбор способа анализа очень сильно зависит от предполагаемой структуры материала, а также от типа и формы пор.

Данная схема поможет выбрать наиболее подходящий метод исследования:

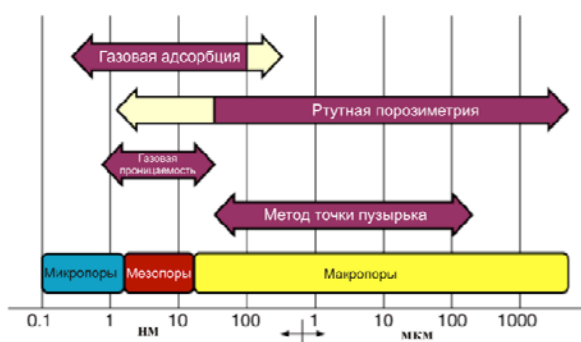


Рис. 1 – Методы измерения пористости в зависимости от размера пор: 1 – газовая адсорбция; 2 – ртутная порозиметрия; 3 – газовая проницаемость; 4 – метод точки пузырька.

Все вышеуказанные методы относятся к неразрушающим методам исследования, что может иметь значение при анализе особо ценных материалов (после анализа на ртутном порозиметре, образец часто становится не пригодным для дальнейших

исследований из-за остаточных следов ртути в структуре материала).

Все поры можно классифицировать на закрытые, открытые («слепые»), и сквозные (рис. 2).

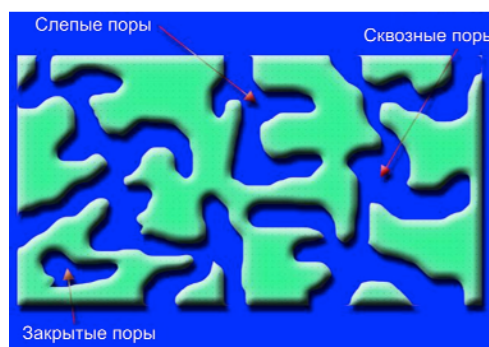


Рис. 2 – Изображение различных пор

Закрытые поры можно оценить только методами разрушающими структуру материала. Например, образец можно измельчить таким образом, чтобы в нем не осталось никаких пустот, и затем, измерить реальную плотность образца на гелиевом пикнометре и сравнить ее с плотностью образца до измельчения.

Открытые поры, в зависимости от их размера, можно измерить либо газо-адсорбционными методами, либо методом ртутной порозиметрии.

Для измерения условного диаметра сквозных пор прекрасно зарекомендовал себя газодинамический метод. Он позволяет измерить размер максимальной сквозной поры (точки пузырька) в образце (например: в фильтрах, мембранах, пористой проницаемой керамике).

POROLUX™100 (рис. 3) - газожидкостной порометр, предназначенный для быстрых измерений сквозных пор в таких материалах, как фильтры, нетканые материалы, бумага, мембраны, пористые волокна и т.д.



Рис. 3 – Внешний вид прибора POROLUX™100

В порометре POROLUX™100 для анализа пор применяется метод сканирующего давления. В ходе измерения единственный клапан открыт постоянно, поэтому давление и средний расход газа измеряются непрерывно. Данный метод является быстрым, и позволяет получать результаты с очень хорошей воспроизводимостью. Порометры серии POROLUX™ 100 идеально подходят для применения в сфере контроля качества продукции.

Одним из наиболее важных параметров измерения пор в порометрии, является точка первого пузырька (first bubble point) FBP. По точке пузырька определяют наибольшую пору, существующую в материале. В стандарте ASTM F-316 под FBP понимается давление, при котором детектируются первые продолжительные пузырьки. С порометром сканирующего давления, точка пузырька может быть определена при разных потоках, например при 30, 50, 100 мл/мин. В областях, где требуется хорошая воспроизводимость результатов и важна скорость анализа, этот прибор будет, несомненно, востребован.

Сквозные поры открыты с двух сторон, и именно они определяют функциональность фильтров или мембран. Важными параметрами при измерении пористости, являются: максимальная пора, средний гидравлический диаметр пор и наименьшая пора. Наименьшая пора в порометрии определяет диаметр наименьшей частицы, которая будет проходить через фильтр, средний гидравлический диаметр пор (medium fluid pore) MFP, представляет собой усредненный размер пор и является важным параметром при определении пористости. Наибольшая пора, исторически называемая первой точкой пузырька FBP, определяет размер наибольшей сквозной поры в фильтре. Кроме того, эти характеристики, а также распределение пор по размеру, показывающее количество пор различного диаметра могут быть рассчитаны, а газовая проницаемость определяется по формуле 1.

$$P = 4g \cos \theta \cdot k / D, \quad (1)$$

где P - давление в барах, D - диаметр пор в миллиметрах, g - коэффициент поверхностного натяжения смачивающей жидкости, θ - угол контакта жидкости с поверхностью (угол смачивания). k - фактор кривизны (параметр, зависящий от формы и извилистости поры внутри материала).

Поверхностное натяжение g - это измеряемая физическая характеристика, которая известна для многих жидкостей. Для воды это значение будет

около 72 дин/см, для хорошо известных жидкостей из группы перфторэфиров, это значение около 16 дин/см. В то время как угол смачивания θ , зависит от взаимодействия между материалом и смачивающей жидкостью. Обычно в порометрии используют перфторэфиры. Они имеют низкое поверхностное натяжение и угол смачивания равный 0° для большинства материалов.

Стандартный анализ пористости состоит из измерений двух кривых: Мокрая кривая измеряется после пропитки образца смачивающей жидкостью (перфторэфира), а сухая кривая измеряется на том же, несмоченном образце. Давление увеличивается в необходимом диапазоне давлений. При полном порометрическом измерении, обычно получают график, из которого рассчитываются все характеристики пор (распределение размера пор) [1].

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была выбрана ткань из 100% полиэстера (полиэтилентерефталат) «Алова» с мембранным покрытием в один слой [2].

Для установления закономерностей взаимодействия неравновесной низкотемпературной плазмой (ННТП) с объектами исследования проводилась обработка на экспериментальной установке при напряжении – 2,5 - 5,5 кВ, времени обработки 3-7 мин и давлением в рабочей камере – 26,6 Па. В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь газов аргон и пропан-бутан в соотношении 70% и 30% [3-8].

Результаты и обсуждение

Анализ результатов экспериментальных данных показал, что во всех случаях плазменная обработка приводит к уменьшению размера больших пор на 5-48%.

Результаты размеров пор ткани с мембранным покрытием в различных режимах представлены в таблице 1.

Уменьшение больших пор ткани с мембранным покрытием связано с воздействием ННТП на материал. Благодаря плазменной обработке, структура мембраны упорядочилась, поры уменьшились и выровнялись.

На рис. 4 представлены результаты дифференциальных кривых образцов ткани с мембранным покрытием, которые являются производными от измеренных значений (расчеты описаны в стандарте ASTM F 316-03).

Дифференциальная кривая показывает процент потока (на оси ординат), который проходит через поры соответствующего размера (на оси абсцисс) и показывает соответствующее значение размера пор на этой оси, т.е. показывает «частоту размеров пор». Из графика (рис. 4) видно, что в контрольном образце ткани с мембранным покрытием 16-18% потока приходится на поры диаметром 1,9-3,8 мкм, в отличие от модифицированных образцов.

Таблица 1 - Значения размеров пор ткани с мембранным покрытием «Алова» до и после обработки ННТП

Образец	Размер малой поры, μm	Размер средней поры, μm	Размер большой поры, μm
контрольный	0,094	0,81	3,1
в режиме: $u=2,5\text{кВ}$, $t=3$ мин	0,086	0,27	2,0
в режиме: $u=2,5\text{кВ}$, $t=5$ мин	0,088	0,27	1,62
в режиме: $u=2,5\text{кВ}$, $t=7$ мин	0,090	0,41	2,38
в режиме: $u=3,5\text{кВ}$, $t=3$ мин	0,090	0,49	2,15
в режиме: $u=3,5\text{кВ}$, $t=5$ мин	0,092	0,51	2,55
в режиме: $u=3,5\text{кВ}$, $t=7$ мин	0,088	0,42	2,34
в режиме: $u=4,5\text{кВ}$, $t=3$ мин	0,093	0,54	2,82
в режиме: $u=4,5\text{кВ}$, $t=5$ мин	0,088	0,48	2,57
в режиме: $u=4,5\text{кВ}$, $t=7$ мин	0,086	0,41	2,81
в режиме: $u=5,5\text{кВ}$, $t=3$ мин	0,096	0,52	2,54
в режиме: $u=5,5\text{кВ}$, $t=5$ мин	0,086	0,54	2,57
в режиме: $u=5,5\text{кВ}$, $t=7$ мин	0,089	0,56	2,97

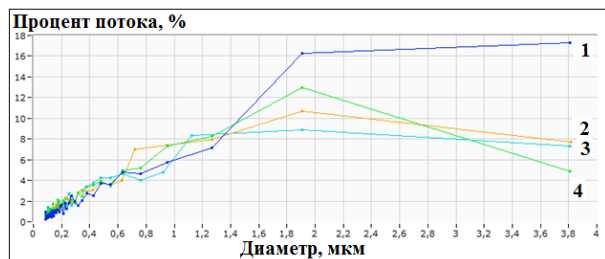


Рис. 4 – Дифференциальные кривые образцов тканей с мембранным покрытием «Алова»: 1. контрольный образец; 2. образец в режиме: $u=3,5\text{кВ}$, $t=5$ мин; 3. образец в режиме: $u=3,5\text{кВ}$, $t=7$ мин; 4. образец в режиме: $u=3,5\text{кВ}$, $t=3$ мин

На рис. 5 представлены результаты корректирующих дифференциальных кривых образцов ткани с мембранным покрытием, которые являются пересчитанными дифференциальными кривыми, путем деления каждого значения на разность между соседними порами.

Корректирующая дифференциальная кривая показывает распределение пор по размерам. Из графика (рис. 5) видно, что распределение пор контрольного образца ткани с мембранным покрытием имеет большой разброс. Благодаря воздействию

ННТП на материал, удалось минимизировать наличие огромных нестандартных пор, что позволяет упорядочить структуру материала.

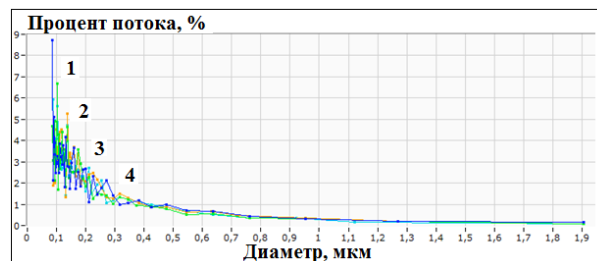


Рис. 5 – Корректирующие дифференциальные кривые образцов тканей с мембранным покрытием «Алова»: 1. контрольный образец; 2. образец в режиме: $u=3,5\text{кВ}$, $t=5$ мин; 3. образец в режиме: $u=3,5\text{кВ}$, $t=7$ мин; 4. образец в режиме: $u=3,5\text{кВ}$, $t=3$ мин.

На рис. 6 представлены результаты газопроницаемости образцов ткани с мембранным покрытием.

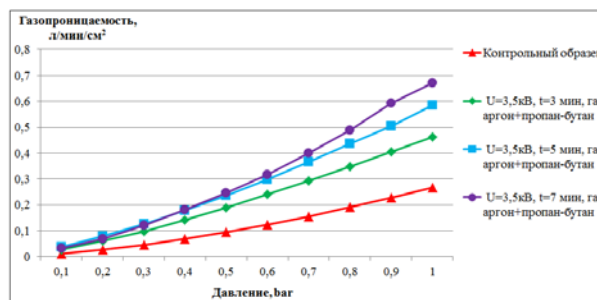


Рис. 6 – Изменение газопроницаемости ткани с мембранным покрытием «Алова» в зависимости от параметров ННТП

Из графика (рис. 6) видно, что газопроницаемость модифицированной ткани с мембранным покрытием увеличилась на 77% для образца в режиме: $U=3,5$ кВ, $t=7$ мин, газ: аргон+пропан-бутан.

Закключение

В результате изучения газодинамического метода определения пористости, можно сделать вывод о том, что данный метод хорошо подходит для исследования влияния ННТП на пористость ткани с мембранным покрытием «Алова». Были получены основные результаты экспериментального исследования, в ходе которых было выявлено, что плазменная модификация позволяет структурировать и упорядочивать материал в объеме, а также повышать эксплуатационные характеристики материала.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».

Литература

1. <http://porometer.ru/>
2. Абдуллин И.Ш. Модификация поверхности ткани с мембранным покрытием неравновесной низкотемпературной плазмой / И.Ш. Абдуллин [и др.]// Сборник тезисов Всероссийская конференция «Физика низкотемпературной плазмы» ФНТП-2014. -Казань. Издательство КНИТУ.- 2014.- С.54-58.
3. Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Парошин В.В. ВЧЕ-плазма в технологии изготовления трубчатых ультрафильтров// Вестник Казанского технологического университета. 2012. N 15. С. 63-66.
4. Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Парошин В.В., Зайцева О.В. Композиционные мембраны// Вестник Казанского технологического университета. 2012. N 15.С. 67-75.
5. Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Парошин В.В., Зайцева О.В. Регенерация модифицированных композиционных мембран ВЧЕ-плазмой пониженного давления// Вестник Казанского технологического университета. 2013. N 3. С. 35-40.
6. Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Зайцева О.В., Вишневский В.В., Осипов Н.В. Исследование регенерированных в ННТП полиэфирсульфоновых мембран методом ИК-спектроскопии// Вестник Казанского технологического университета. 2013. N 21. С. 168-170.
7. Abdullin I.S., Ibragimov R.G., Paroshin V.V., Zaitseva O.V. Regeneration of polymeric membranes of high-frequency capacitive plasma of low pressure // 5th CESPC, 25-29 August 2013, Balatonalmadi, Hungary, 2013. P 35.
8. Abdullin I.S., Gafarov I.G., Ibragimov R.G., Paroshin V.V., Zaitseva O.V. Surface modification of different materials in RF plasma discharge // 5th CESPC, 25-29 August 2013, Balatonalmadi, Hungary, 2013. P 34.

© **И. Ш. Абдуллин** – д.т.н., проф., зав. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, abdullin_i@kstu.ru; **Е. С. Нefeldьев** – д.т.н., проф., зав. каф. физики КНИТУ, nefediev@kstu.ru; **Р. Г. Ибрагимов** к.т.н. доцент кафедры ТОМЛП КНИТУ, modif@inbox.ru; **О. В. Зайцева** – асп. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, olesya-zef@yandex.ru; **В. В. Вишневский** – студ. той же кафедры; **Н. В. Осипов** – студ. той же кафедры; **Л. Р. Ахметшина** - студ. каф. КШИ КНИТУ.

© **I. Sh. Abdullin** – Ph.D., Plasma Technology and Nanotechnology of High Molecular Weight Materials Department, KNRTU, abdullin_i@kstu.ru; **E. S. Nefediev** - professor, head of department physics KNRTU, nefediev@kstu.ru; **R. G. Ibragimov** - Ph.D. associate professor the department of TEMLI KNRTU, modif@inbox.ru; **O. V. Zaitseva** - postgraduate student the department PNTMC KNRTU, olesya-zef@yandex.ru; **V. V. Vyshnevskiy** - student, the department PNTMC KNRTU; **N. V. Osipov** - student, the department PNTMC KNRTU; **L. R. Ahmetshina** - student of the department DG KNRTU.