

И. А. Гришанова, И. Ш. Абдуллин, Л. Н. Абуталипова,
О. С. Мигачева

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СВЕРХМОДУЛЬНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН

Ключевые слова: сверхмодульный полиэтилен, модификация поверхности, низкотемпературная плазма, ультрафиолетовое излучение, смачиваемость, гидрофильность, деструкция.

Многофиламентные высокомодульные полиэтиленовые волокна подвергались ультрафиолетовому излучению различной продолжительности и с различной интенсивностью. Установлено, что ультрафиолетовое излучение оказывает негативное влияние на поверхностные свойства модифицированных ВЧЕ плазмой волокон.

Keywords: sverhmodulny polyethylene, surface modification, low-temperature plasma, ultraviolet radiation, wettability, hydrophilicity, destruction.

Multifilament high modulus polyethylene fibers exposed to UV radiation of varying lengths and with different intensity. Found that ultraviolet radiation has a negative impact on the surface properties of modified yester plasma filaments.

Введение

Сверхмодульные многофиламентные полиэтиленовые волокна благодаря уникальным функциональным свойствам и технико-экономическим факторам приобретают все большую востребованность на рынке для производства изделий технического и индивидуального назначения [1]. Однако низкая поверхностная энергия полиэтилена затрудняет его применение в промышленном производстве, в частности, при получении композиционных материалов. В связи с этим актуальным остается вопрос активизации поверхности полиэтиленовых волокон, нитей и тканей с целью придания им требуемых технологических свойств, например, капиллярности, смачиваемости, адгезионной способности и т.д.

Перспективным направлением модификации поверхностных свойств синтетических волокон являются плазменные методы обработки, заключающиеся в воздействии на материал барьерного, тлеющего, коронного, дугового, искрового, высокочастотного и сверх-высокочастотного разрядов. Общим недостатком перечисленных способов модификации является неустойчивость плазменных эффектов во времени под действием внешних факторов (света, влажности, температуры, кислорода, механических напряжений и т.д.). Наиболее опасно фотоокисление под действием лучей света (физическое старение), в результате которого происходит изменение надмолекулярной структуры [2]. По различным источникам эффект модификации снижается до 40% в течение первых 30 дней, а в полимере могут наблюдаться деструктивные процессы [3-6].

Деструкция модифицированного слоя, как правило, небольшого по толщине (16-43 нм) [7] происходит значительно быстрее объемной деструкции, в результате чего резко изменяются физико-механические свойства высоко-молекулярного соединения.

Целью данной работы явилось изучение влияния ультрафиолетового излучения на показатель краевого угла смачивания и капиллярность модифицированных текстильных материалов.

Материалы и методы

Объектом исследования выбраны непрерывные высокомодульные многофиламентные волокна малого диаметра (8-15 мкм) марок SK60 - гидрофобные в исходном состоянии, SK 75 - гидрофильные в исходном состоянии в результате спин-финишной обработки (производство Нидерланды) и D 800 - гидрофобные в исходном состоянии (производство Китай).

Низкотемпературная плазменная модификация гидрофобных волокон проводилась на высокочастотной емкостной установке (ВЧЕ), описание которой дано в работе [8]. Входные параметры установки составляли - напряжение $U = 4,5$ кВ, сила тока $I = 0,5$ А, обеспечивающие максимальную капиллярность волокон. Время обработки составляло $t = 180$ с, вид используемого плазмообразующего газа - аргон.

Влияние физического старения исследовалось в зависимости от времени старения и мощности светового потока. Исследование продолжительности воздействия УФ излучения проводили при $T = 25^\circ\text{C}$ в течение 10800с.

При проведении экспериментов в качестве источников ультрафиолетового (УФ) излучения использовались ртутные лампы различной мощности, работающие в режиме длин волн 200-400 нм. Поток УФ излучения на поверхность волокон на расстоянии 0,80 м от ламп составлял $3,0 \times 10^{14}$ и $5,5 \times 10^{14}$ фотон/см² соответственно.

Измерение показателей, характеризующих свойства поверхности, осуществлялось в соответствии с научно-техническими нормативами (ГОСТ 29104.11-91, ГОСТ 7934.2-74).

Результаты исследований и обсуждение

Влияние временного фактора на изменение свойств модифицированной поверхности под действием ультрафиолета приведены на рис.1.

Согласно приведенной временной зависимости изменение капиллярности проходит через максимум. В течение первых 1800с наблюдается некоторое увеличение капиллярности (от 110 до

140 мм) для трех типов волокон (D 800, SK 60, SK75). При дальнейшей экспозиции волокон капиллярность уменьшается, достигая значения $H = 50 - 90$ мм за 10800с.

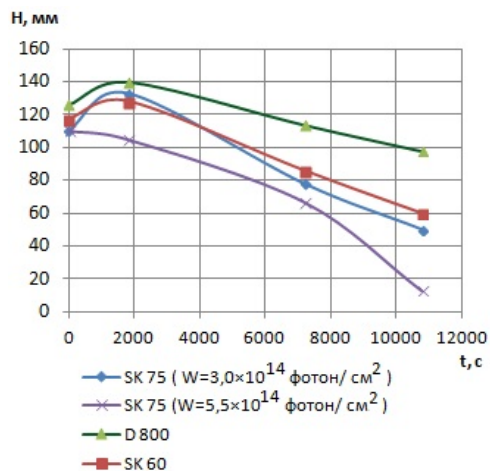


Рис. 1 – Зависимость капиллярности модифицированных СВМПЭ волокон от продолжительности воздействия УФ излучения различной мощности

В исходном состоянии угол смачивания для гидрофобных волокон (D 800 и SK 60) составлял $\theta=137^\circ$, для гидрофильных волокон равновесный краевой угол не устанавливается, что свидетельствует о полном их смачивании. После модификации гидрофобных волокон в ВЧЕ разряде значение краевого угла смачивания также не устанавливается.

Наиболее устойчивыми к действию УФ излучения в исследуемом диапазоне волн при световом потоке $3,0 \times 10^{14}$ фотон/см² являются волокна марки D 800. Наименее устойчивыми к световому потоку оказались волокна SK 75, подвергнутые спин-финишной обработки.

При увеличении мощности УФ излучения до $5,5 \times 10^{14}$ фотон/см² наблюдается довольно резкое снижение капиллярности до значения $H = 10 - 15$ мм, т.е. волокна практически приобретают гидрофобные свойства.

На рис. 2 приведены микрофотографии филаментов в исходном состоянии и при различной длительности УФ экспозиции, полученные с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа марки LEXT OLS 4000 фирмы Olympus при увеличении $\times 2138$.

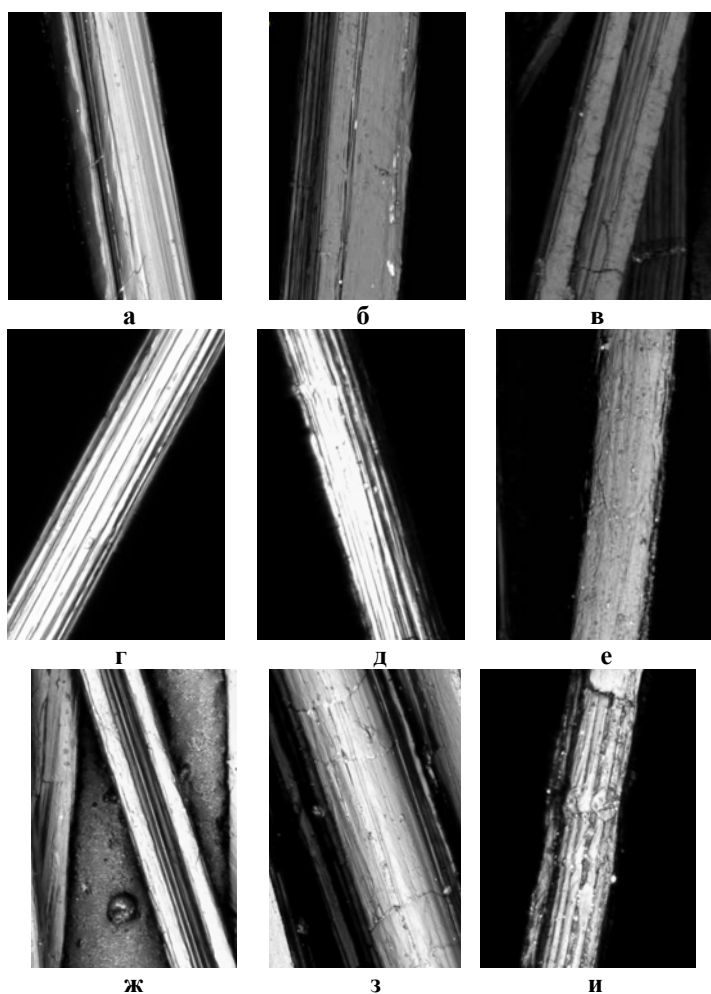


Рис. 2 – Микрофотографии высокомодульных полиэтиленовых волокон (X2138) в исходном состоянии (а – D 800; г – SK 60; ж – SK 75), подвергнутых УФ излучению в течение 1800 с (б – D 800; д – SK 60; з – SK 75) и 10800 с (в – D 800; е – SK 60; и – SK 75)

Приведенные фотографии свидетельствуют о нарушении поверхностного слоя филаментов. Причем на поверхности филаментов наблюдаются фотодеградирующие явления (появление глобулярных включений и расслоение фибрилл) тем большее, чем длительнее процесс (рис.2 б, в, д, е, ж, и). Более того на процесс старения модифицированного слоя, как свидетельствует рисунок, оказывают влияния условия получения и последующей обработки волокон в технологическом процессе (рис.2 е, и).

Изучено также влияние временного фактора на свойства модифицированных волокон в естественных условиях ($T = 23-25\text{ }^{\circ}\text{C}$), защищенных от прямого попадания светового излучения. Полученные данные свидетельствуют, что в течение 30 суток значение капиллярности практически не изменяется, а в течение 12 месяцев наблюдается сохранение модифицированного эффекта с плавным уменьшением значений капиллярности на 60 - 70%.

Таким образом, структурные преобразования в поверхностных слоях волокон, под действие УФ излучения, вероятно, связаны с диффузией низкомолекулярных примесей из объема на поверхность волокон, зависит от предыстории образцов и условий хранения (наличие или отсутствие УФ излучения). Полученные данные подтверждаются результатами работ [9, 10], выполненных на полиэтиленовых полипропиленовых и полиэтиленотетрофталатовых пленках.

Литература

1. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты/ К.Е. Перепелкин. – М.: НОТ, 2009г – 380 с.
2. Бабкина Н.В. и др. Структура изменения в смесях линейных полимерах в процессе их физического старения// Н.В. Бабкина и др. / ВМС. Серия А, - 2012. -Т.54.- № 2, - с. 256-266.
3. Оулет, Р. Технологическое применение низкотемпературной плазмы / Р. Оулет, М. Барбье, П. Черемисинов и др. / Пер. с англ. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 144 с.
4. Голубчиков, О.А. Влияние плазмоактивации на поверхностную структуру и прочностные характеристики полипропиленовой пленки / О.А. Голубчиков, О.В. Горнухина, Т.А. Агеева и др. //Пластические массы. – 2006. - № 12. – С. 7-9.
5. Абдуллин, И.Ш. Влияние потока низкотемпературной плазмы на свойства текстильных материалов / И.Ш. Абдуллин, В.В. Хамматова. – Казань: Изд-во Казанск. Ун-та, 2004. – 216 с.
6. Шарнина, Л.В. Текстильный материал, как объект плазменной обработки. Гидрофилизация поверхности / Л.В. Шарнина, Ф.Ю. Телегина // Известия Вузов: Химия и химическая технология. – 2008. – Т.51. – Вып. 3. – С. 86-90.
7. Сергеева, Е. А. Физическая модель воздействия ВЧ-плазмы пониженного давления на полиэтилен / Е.А, Сергеева, И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин// Вестник Казан. Технолог.ун-та. № 7; Федер. Агентство по обр., Казан. Гос. Технол. Ун-т. – Казань: КГТУ, 2010. – 113-116 с
8. Гришанова И.А., Шарафеев Р.Ф., Мигачева О.С. Капиллярность модифицированных арамидных волокон // Наноматериалы, нанотехнологии, наноиндустрия Сборник статей IВсероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы 21-22декабря 2010г. Казань,2011 – С.100-103.
9. Д.М. Мяленко, О.Б. Федотова / Влияние импульсного ультрафиолетового облучения на адгезионные свойства полиэтилена// ГНУ ВНИМИ,- Сб. науч. трудов.- 2004
10. Ю.С. Акишев и др. / Изменение во времени поверхностных свойств полимеров, модифицированных в плазме // Химия и химическая технология –Т. 55, вып. 4, -2012.- с.42-51.
11. Максимов А.И., Горберг Б.Л., Титов В.А. Возможности и проблемы плазменной обработки тканей и полимерных материалов //Текст. химия. – 1992. – С.101– 118.
12. Драчев А.И., Гильман А.Б. Влияние заряда, образующегося в поверхностных слоях полимеров под воздействием тлеющего разряда, на гидрофилизацию поверхности. // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Т. XI-5. Прикладная химия плазмы, 2006.– С.173-182.
13. Митченко Ю.И., Фенин В.А., Чеголя А.С. Структурно-химические превращения полимеров, подвергнутых действию газового разряда // Высокомолекул. соединения. – 1989. – Т. А (31), №2. – С. 369– 373.
14. Кутепов, А.М. Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы /А. М. Кутепов, А. Г. Захаров, А. И. Максимов и др. //Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI. – № 1. – С.103-115.
15. Рыбкин, В.В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов / В.В. Рыбкин //Соросовский образовательный журнал. – 200. – Т.6. - №3. – С. 58-63.Гильман А.Б., Ришина Л.А.Структурные превращения в объеме полипропилена под действием плазмы. // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Т. XI-5.Прикладная химия плазмы.2006.– С. 183-188
16. Гильман, А.Б. Модификация пленок полипропилена в разряде постоянного тока / А.Б. Гильман, М.С. Пискарев, О.В. Стариченко, Н.А. Шмакова, М.Ю. Яблоков, А.А. Кузнецов // Хим.выс.энергий. – 2008. – Т.42. – С. 368-371.

© **И. Ш. Абдуллин** – д-р техн. наук, проф., проректор КНИТУ, abdullin_i@kstu.ru; **И. А. Гришанова** – канд. хим. наук, доц. каф. моды и технологий КНИТУ, 314199@mail.ru; **Л. Н. Абуталипова** - д-р техн. наук, проф., проректор КНИТУ; **О. С. Мигачева** – асп. каф. моды и технологий КНИТУ, olenka_m88@mail.ru.