



(51) МПК
D01F 11/14 (2006.01)
D01F 11/16 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011139656/04, 30.09.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 30.09.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.09.2011

(45) Опубликовано: 20.11.2012 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2009115212 C2, 27.10.2010. RU 2421556
 C1, 20.06.2011. RU 2343235 C1, 10.01.2009. US
 4911867 A, 27.03.1990.

Адрес для переписки:

119991, Москва, Ленинский пр-кт, 49,
 Учреждение Российской академии наук
 Институт металлургии и материаловедения
 им. А.А. Байкова РАН

(72) Автор(ы):

Кудинов Владимир Владимирович (RU),
 Абдуллин Ильдар Шаукатович (RU),
 Крылов Игорь Константинович (RU),
 Корнеева Наталья Витальевна (RU),
 Сергеева Екатерина Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской академии наук
 Институт металлургии и материаловедения
 им. А.А. Байкова РАН (RU)

(54) СПОСОБ УМЕНЬШЕНИЯ ПОЛЗУЧЕСТИ И УВЕЛИЧЕНИЯ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ
 СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ
 ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН

(57) Реферат:

Изобретение относится к
 сверхвысокомолекулярным высокопрочным
 высокомолекулярным полиэтиленовым волокнам
 (СВМПЭ-волокна), а именно к области
 улучшения физико-механических
 характеристик волокон: к снижению их
 ползучести и увеличению модуля упругости.
 Способ включает обработку СВМПЭ-волокна
 высокочастотным емкостным разрядом с

частотой ВЧ-тока 13,56 МГц, энергией
 ионов 10-100 эВ, плотностью ионного тока 0,3-
 0,6 А/м², давлении 13-133 Па. Длительность
 обработки - 0,5-3 мин. В качестве
 плазмообразующего газа применяют смесь
 аргона с пропан-бутаном. Технический
 результат - значительное уменьшение
 ползучести СВМПЭ-волокна, в 2,75 раза, и
 повышение модуля упругости до 25%. 5 ил., 2
 пр.

RU 2 467 101 C1

RU 2 467 101 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
D01F 11/14 (2006.01)
D01F 11/16 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2011139656/04, 30.09.2011**(24) Effective date for property rights:
30.09.2011

Priority:

(22) Date of filing: **30.09.2011**(45) Date of publication: **20.11.2012 Bull. 32**

Mail address:

**119991, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, Uchrezhdenie
Rossijskoj akademii nauk Institut metallurgii i
materialovedenija im. A.A. Bajkova RAN**

(72) Inventor(s):

**Kudinov Vladimir Vladimirovich (RU),
Abdullin Il'dar Shaukatovich (RU),
Krylov Igor' Konstantinovich (RU),
Korneeva Natal'ja Vital'evna (RU),
Sergeeva Ekaterina Aleksandrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut
metallurgii i materialovedenija im. A.A. Bajkova
RAN (RU)**

(54) METHOD OF REDUCING CREEP AND INCREASING MODULUS OF ELASTICITY OF ULTRAHIGH MOLECULAR HIGH-STRENGTH HIGH-MODULUS POLYETHYLENE FIBRES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to ultrahigh molecular high-strength high-modulus polyethylene fibres (UHMPE fibre) and specifically to improvement of physical and mechanical properties of the fibres: reducing creep and increasing modulus of elasticity. The method involves treatment of the UHMPE fibres with high-frequency capacitive discharge with high-frequency current with frequency

of 13.56 MHz, ion energy of 10-100 eV, ion current density of 0.3-0.6 A/m² and pressure of 13-133 Pa. Treatment takes 0.5-3 minutes. The plasma-supporting gas used is a mixture of argon with propane and butane.

EFFECT: considerable reduction in creep of UHMPE fibres by 2,75-fold and up to 25% increase in modulus of elasticity.

5 dwg, 2 ex

Изобретение относится к сверхвысокомолекулярным высокопрочным высокомодульным полиэтиленовым волокнам (СВМПЭ-волокна), а именно к области улучшения их физико-механических характеристик: снижению ползучести и увеличению модуля упругости. СВМПЭ-волокна с улучшенными свойствами могут использоваться в качестве армирующих наполнителей для конструкционных органопластиков для создания особо прочных тканей и баллистической защиты, а также в различных областях техники, например в судостроении, авиастроении, вертолетостроении и автомобилестроении.

Постепенная деформация СВМПЭ-волокон при постоянно действующей силе, то есть ползучесть, заметно ограничивает области применения СВМПЭ-волокон в различных областях техники.

Известны различные варианты снижения ползучести, например, увеличением предварительной вытяжки волокон (Веттерген В.И., Иванькова Е.М., Крючков М.А., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Якушев П.Н. Влияние надмолекулярной структуры на энергию активации установившейся ползучести ориентированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена // ФТТ. - 2005. - том 47. - вып.5 - С.937-943). Однако этот путь технически сложен и не выходит за рамки лабораторных экспериментов.

Известно исследование влияния магнитного поля на скорость ползучести полимеров с глобулярной структурой (Песчанская Н.Н., Синани А.Б. Влияние магнитного поля на скачки деформации наноуровня в полимерах // ФТТ. - 2008. - Том 50, вып.1. - С.177-181). В работе обнаружено влияние магнитного поля на скачки деформации наноуровня в твердых полимерах. Однако выводов о возможности использования этого эффекта для управления ползучестью нет.

Известна работа для фирмы DSM, производящей СВМПЭ-волокна, посвященная их ползучести (Jacobs Martinus J.N. Creep of Gel-Spun Polyethylene fibres: Improvements by impregnation and crosslinking. Ph.D Thesis. - Eindhoven: Technische Universiteit, 1999. - Proefschrift. - ISBN 90-386-2741-6 NUGI 813). В работе рассмотрены механизмы ползучести и сделан вывод о том, что ее снижение может быть достигнуто ультрафиолетовым облучением волокна. Однако известно, что при таком облучении трудно сохранить исходные свойства волокна (Харченко Е.Ф. Проблемы получения органопластиков на основе высокоориентированных полиэтиленовых волокон // Хим. Волокна - 1990. - №4. - С.36-39). Кроме того, в работе нет конкретных рекомендаций по применению ультрафиолетового излучения для снижения ползучести СВМПЭ-волокна.

Наиболее близким техническим решением к предложенному способу является работа "Способ получения суперпрочного легкого композиционного материала" (Патент РФ №2419691, кл. D01F 11/14, 2009 г.), путем обработки упрочняющего СВМПЭ-волокна ВЧ-плазмой, которая служила прототипом. По указанному способу многофиламентные высокопрочные высокомодульные полиэтиленовые волокна или ткань различных видов переплетения на их основе обрабатывают высокочастотным (ВЧ) емкостным разрядом в среде плазмообразующего газа - аргона, с частотой ВЧ-тока 13,56 МГц, при энергии ионов 10-100 эВ, плотности ионного тока 0,3-0,6 А/м², давления 13-133 Па, продолжительность экспозиции составляет 0,5-3 мин. В результате обработки волокно (или ткань) приобретает высокую адгезионную способность, необходимую для создания композиционного материала. Недостатком указанного способа является резкое снижение ползучести волокна при обработке его в плазмообразующем газе аргоне.

Задачей, на решение которой направлено настоящее изобретение, является создание способа уменьшения ползучести и увеличение модуля сверхвысокомолекулярного высокопрочного высокомодульного полиэтиленового волокна, который бы обеспечивал получение СВМПЭ-волокна с высокими физико-механическими свойствами.

Технический результат от использования изобретения заключается в значительном уменьшении ползучести СВМПЭ-волокна, в 2,75 раза, и повышении модуля до 25%.

Технический результат достигается тем, что СВМПЭ-волокно (или ткань на его основе) обрабатывают высокочастотным (ВЧ) емкостным разрядом в среде плазмообразующего газа, который представляет собой смесь газов - аргона с пропан-бутаном; с частотой ВЧ-тока 13,56 МГц; при энергии ионов 10-100 эВ; плотностью ионного тока 0,3-0,6 А/м²; давлении 13-133 Па; продолжительность экспозиции составляет 0,5-3 мин.

В отличие от предложенного в прототипе способа согласно заявляемому способу обработку СВМПЭ-волокна (или ткани) осуществляют воздействием ВЧЕ-разряда, в котором в качестве плазмообразующего газа вместо аргона используется смесь газов - аргона с пропан-бутаном.

При плазменной обработке на материал действуют частицы плазмы, имеющие высокую кинетическую и потенциальную энергию. При обработке ВЧ-плазмой кинетическая энергия ионов плазмообразующего газа составляет 10-100 эВ, а потенциальная равна энергии потенциала ионизации газов, составляющих плазму.

Под воздействием плазмы изменяется структура и свойства СВМПЭ-волокна и строение его поверхности.

Эксперименты показывают, что состав плазмообразующего газа имеет большое значение в изменении свойств полиэтиленового волокна. При его обработке в плазме аргона, аргона в смеси с воздухом или азотом, прочность и модуль волокна снижаются, а ползучесть волокна резко возрастает.

Только в случае использования в качестве плазмообразующего газа смеси аргона с пропан-бутаном происходит увеличение модуля и снижение ползучести СВМПЭ-волокна.

Сущность изобретения заключается в том, что в исходном состоянии (Фиг.1, а) филаменты волокна имеют близко расположенные друг к другу поперечные трещины. Они хорошо видны на микрофотографии в виде черных полос поперек волокна. Полосы расположены близко друг к другу на расстоянии 33,2; 54,8; 64,1 мкм. В результате обработки волокна в плазме пропан-бутана (Фиг.1, б) трещины залечиваются, их количество по длине волокна уменьшается, расстояние между ними увеличивается. Видно, что расстояние между трещинами возросло до 128,9; 153,5 мкм. Поверхность волокна стала более гладкой. В результате действия плазмы пропан-бутана изменяются структура волокна и его поверхности, что ведет к снижению его ползучести и увеличению модуля.

Следующие примеры подтверждают сущность изобретения.

Пример 1.

Влияние ВЧЕ-плазменной обработки СВМПЭ-волокна в смеси плазмообразующих газов аргона с пропан-бутаном на его ползучесть.

СВМПЭ-волокно марки Dyneema®SK-75 от DSM, прочностью при растяжении 3,4 ГПа, удлинением при разрушении 3,8%, плотностью 0,97 г/см³, количеством филаментов (мононитей) ~1020 в одном пучке волокна, обрабатывали в плазмообразующем газе, состоящем из смеси газов аргона с пропан-бутаном в

отличие от прототипа, в котором использовался аргон.

В изображенную на Фиг.2 вакуумную камеру (4) между электродами (1) помещают обрабатываемое волокно. Камеру закрывают крышкой (2), движущейся на консоле (3). С помощью системы вакуумирования (7) камеру вакуумируют, а затем через систему напуска (5) вводят плазмообразующий газ до давления 26,6 Па. От блока питания разряда (6) на электроды подают напряжение и зажигают разряд с частотой 13,56 МГц и плотностью ионного тока $0,5 \text{ А/м}^2$. В экспериментах плазмообразующим газом служила смесь газов аргона с пропан-бутаном в соотношении 70 и 30%, соответственно. Длительность обработки составляла 3 мин. После обработки подачу напряжения прекращают, камеру соединяют с атмосферой и вынимают волокно.

На Фиг.3 приведены кривые ползучести волокна Dупеета®SK-75 при нагрузке 1 ГПа для обработанного плазмой 1 и исходного 2 волокна. После обработки плазмой, на стадии установившейся ползучести, длительность достижения деформации в 4% возрастает с 192 до 528 ч, то есть предложенная обработка уменьшает ползучесть в 2,75 раза. На Фиг.3 приведен график 3 изменения ползучести волокна при его плазменной обработке в аргоне. При длительности действия нагрузки в течение 96 ч, наступает резкий рост деформации и при 100 ч волокно разрушается. Таким образом, замена аргона на плазмообразующую смесь газов аргон-пропан-бутан изменяет свойства волокна и резко снижает его ползучесть.

Пример 2.

Влияние ВЧЕ-плазменной обработки СВМПЭ-волокна в смеси плазмообразующих газов аргона с пропан-бутаном на его модуль упругости.

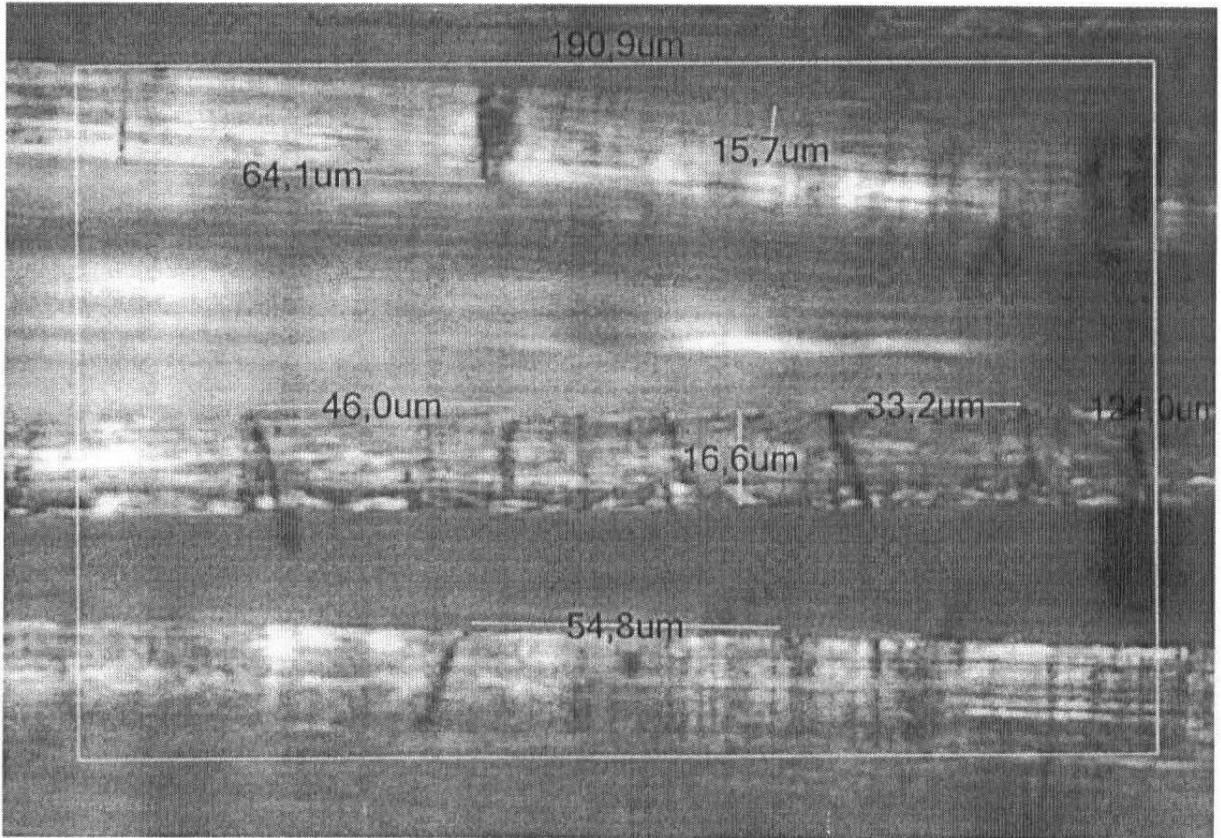
СВМПЭ-волокно марки Dупеета®SK-75 от DSM, прочностью при растяжении 3,4 ГПа, удлинением при разрушении 3,8%, плотностью $0,97 \text{ г/см}^3$, количеством филаментов (мононитей) ~1020 в одном пучке волокна, обрабатывали в плазмообразующей смеси газов аргона 40% и 60% пропан-бутана. Режим обработки: частота 13,56 МГц, плотность ионного тока $0,6 \text{ А/м}^2$, давление 26,6 Па, длительность обработки 3 мин.

В результате обработки модуль упругости волокна (Фиг.4, кривая 1) увеличился до ~25% с 70 до 88 ГПа по сравнению с исходным волокном (кривая 2).

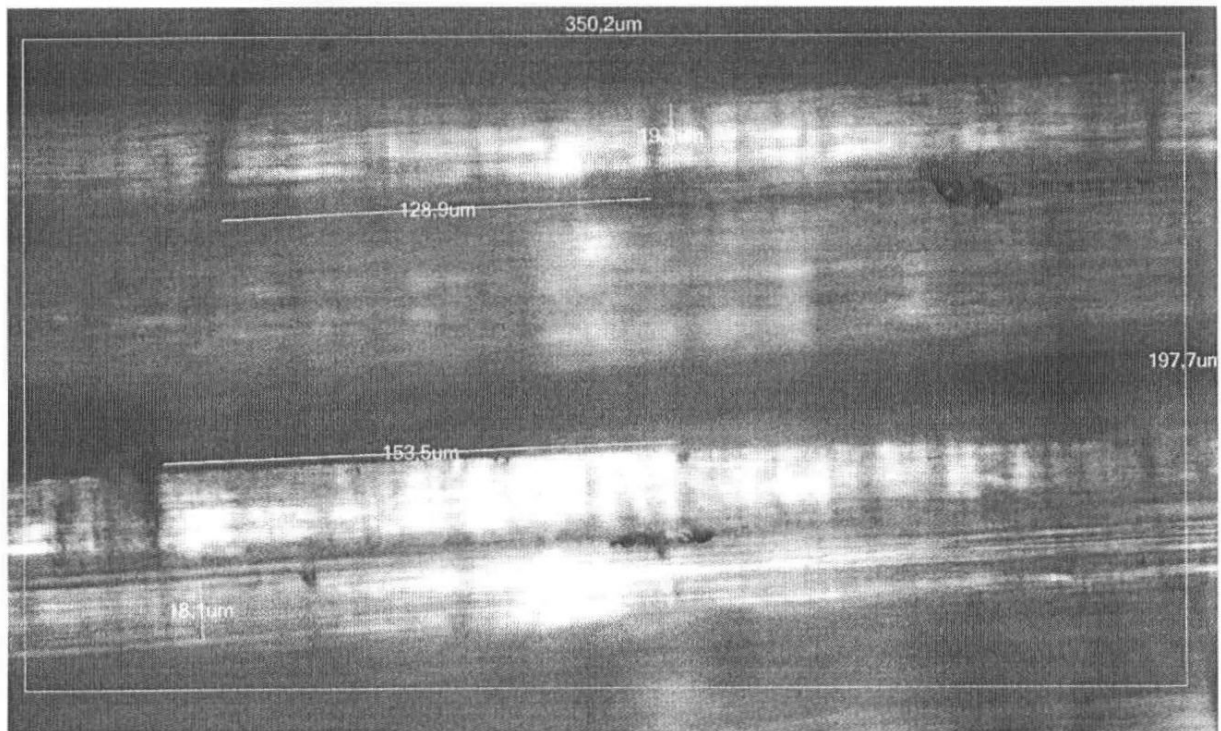
Таким образом, замена аргона на плазмообразующую смесь газов из аргона с пропан-бутаном изменяет воздействие плазмы на волокно, что увеличивает его модуль. Экспериментально установлено, что соотношение газов аргона и пропан-бутана в смеси можно менять в широких пределах.

Формула изобретения

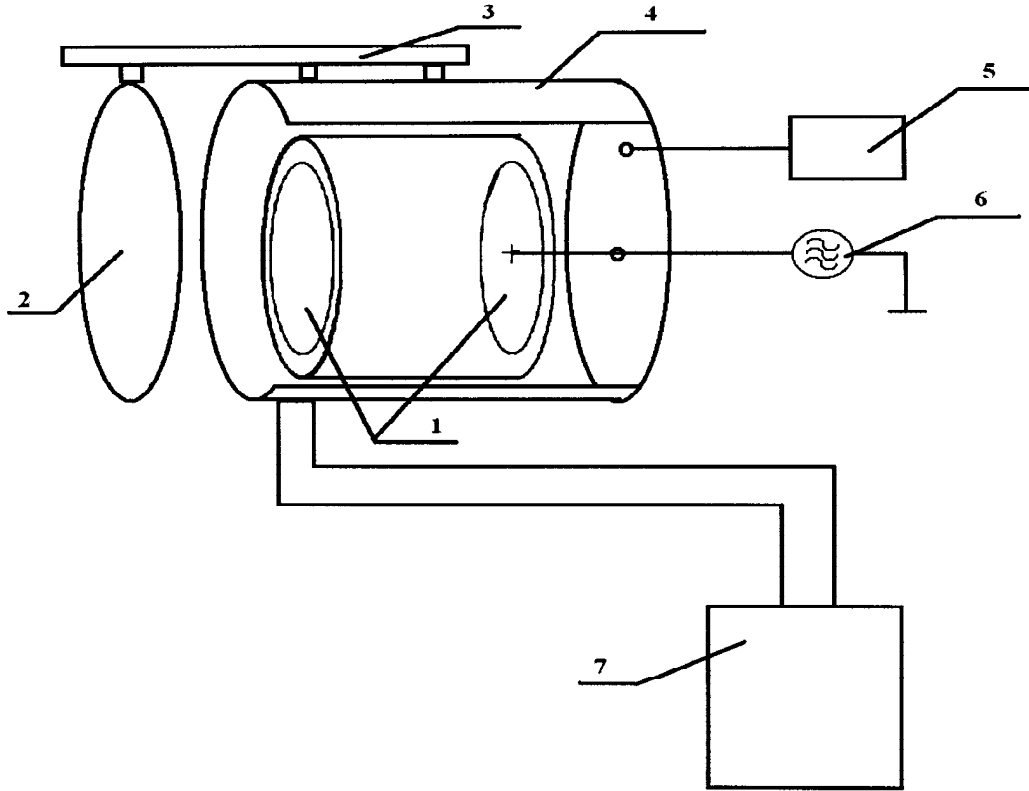
Способ уменьшения ползучести и увеличения модуля упругости сверхвысокомолекулярных высокопрочных высокомодульных полиэтиленовых волокон, включающий обработку СВМПЭ-волокна высокочастотным емкостным разрядом с частотой ВЧ-тока 13,56 МГц, при энергии ионов 10-100 эВ, плотности ионного тока $0,3-0,6 \text{ А/м}^2$, давлении 13-133 Па, продолжительности экспозиции 0,5-3 мин, отличающийся тем, что обработка волокна ведется в смеси плазмообразующих газов аргона с пропан-бутаном.



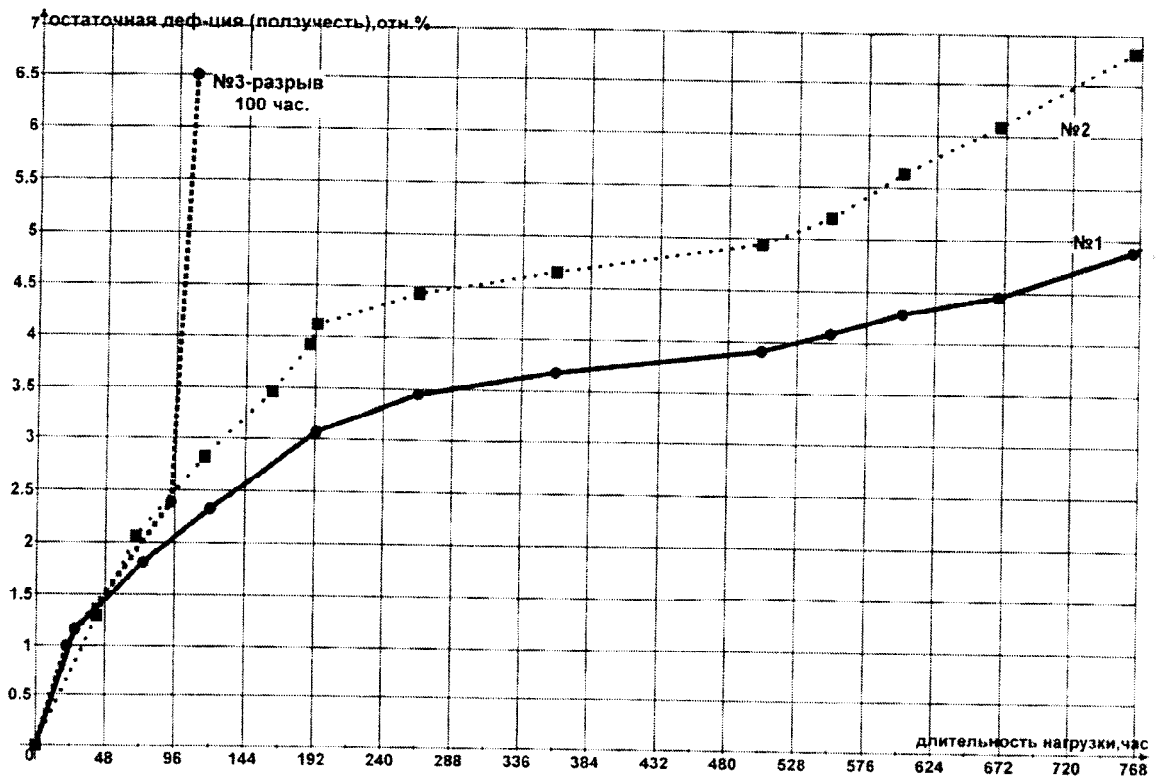
Фиг. 1 а



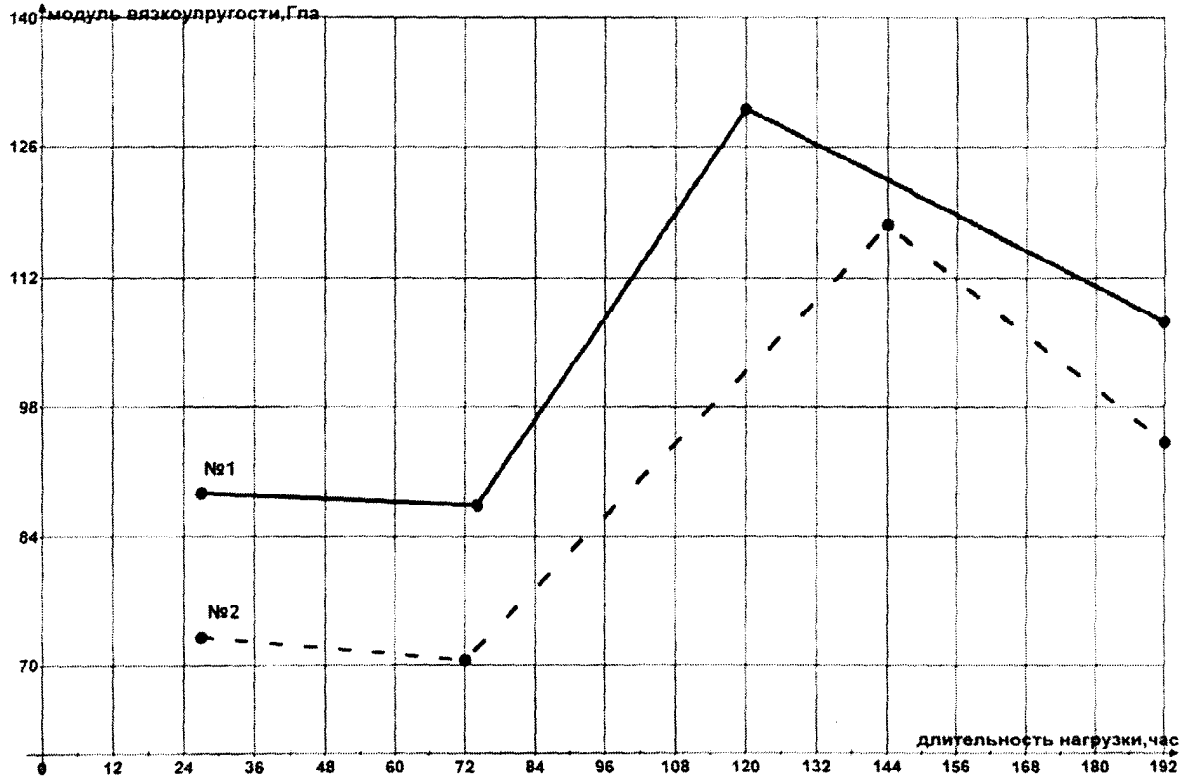
Фиг.1 б



Фиг.2



Фиг.3



Фиг.4