

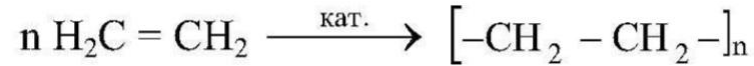
Доклад по теме:

“Получение волокон на основе
сверхвысокомолекулярного полиэтилена”

Кузнецовой Дарьи

СВМПЭ (Ultra-high-molecular-weight polyethylene; UHMWPE)

- ▶ Также известный как высокомодульный полиэтилен (high-modulus polyethylene; HMPE) или высокопроизводительный полиэтилен (high-performance polyethylene; HPPE);
- ▶ ММ 2 - 6 миллионов;
- ▶ Степень ориентации > 95%, высокая ст. кристалличности (до 85%);
- ▶ Синтез как для PE высокой плотности (низкого давления) с использованием металлоорганических катализаторов для наращивания массы.



Regular Polyethylene



High Performance Polyethylene



Свойства СВМПЭ и волокна на его основе

- ▶ Самая низкая плотность среди волокон;
- ▶ Повышенная жесткость и исключительно высокая ударная прочность;
- ▶ Высокие диэлектрические свойства;
- ▶ Гидрофобность (отсутствие полярных групп);
- ▶ Высокая стойкость в агрессивных средах;
- ▶ Стойкость к УФ и микроорганизмам;
- ▶ Высокая стойкость к истиранию;
- ▶ Высокая морозостойкость (до -200°C)

Недостатки:

- Низкая термостойкость, $T_{\text{экс max}} 110^{\circ}\text{C}$;
- Ползучесть;
- Плохая прочность при сжатии;
- Низкая адгезия

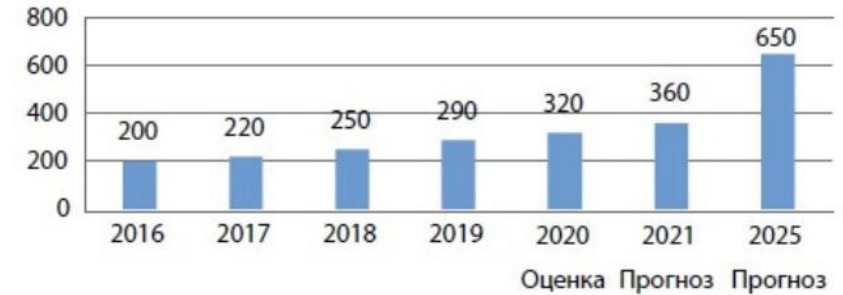
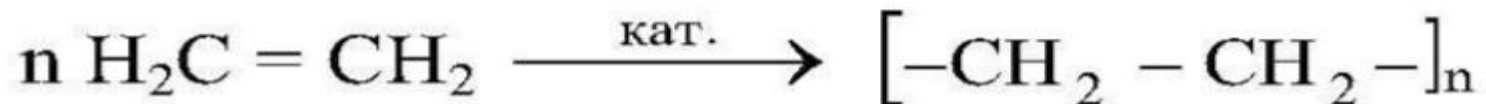


Рис. 2. Мировой спрос на СВМПЭ в 2019–2025 гг., тыс. т. Источник: Global and China Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Industry Report, 2019–2025.



Производство СВМПЭ волокна методом гель формования

- ▶ Гель – это макроскопически связанная система, пространственно «сшитая» поперечными связями, содержащая значительное количество низкомолекулярной жидкости и проявляющая эластические свойства.
- ▶ В ПЭ гелях система связана кристаллическими узлами
- ▶ Свойства СВМПЭ волокна, полученного Пеннингсом через раствор: σ 3ГПа и E 100ГПа. Скорость формования волокна 30-150 см/мин.
- ▶ В 70-е годы XX века фирма DSM предлагает метод получения СВМПЭ волокна через гель состояние.
- ▶ А.В. Савицкий оговорил, используя метод гель-формования в совокупности с методом зонного вытягивания волокно из СВМПЭ с прочностью 7–10 ГПа (1984 г).
- ▶ Японские исследователи Саватару и Матсуо объявили о создании волокон с модулем упругости 220 ГПа, что весьма близко к теоретическому значению для идеального монокристалла ПЭ (~250 ГПа), 1986 г.

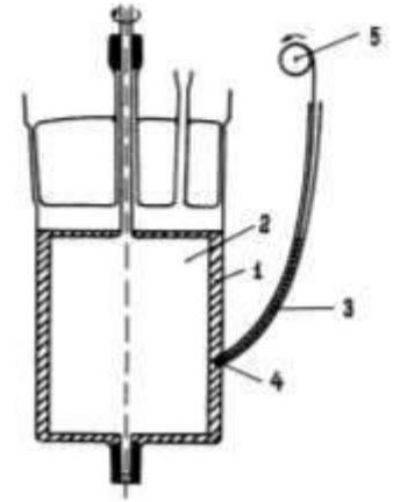


Рис. 1.3. Установка для получения волокон методом сдвигового течения [68]: 1 – раствор полимера, 2 – ротор, 3 – формируемая нить, 4 – затравка, 5 – приемное устройство.

Производство СВМПЭ волокна методом гель формования

Метод гель-формование:

1 – суспензатор; 2 – расходная емкость; 3 – гомогенизатор;
4 – аппарат дополнительной гомогенизации раствора;
5 – блок формования; 6 – приемная ванна; 7 и 9 – приемные и тянущие семивальцы;
8 – ванна предварительного вытягивания;
10 – приемные контейнеры; 11 – шпулярник;
12, 14 и 16 – приемные, промежуточные и тянущие семивальцы;
13 и 15 – первая и вторая ванны термовытягивания;
17, 24 – приемно-намоточная машина; 18 – шпулярник;
19, 21 и 23 – приемные, промежуточные и тянущие семивальцы;
20 и 22 – первая и вторая камеры термовытягивания.

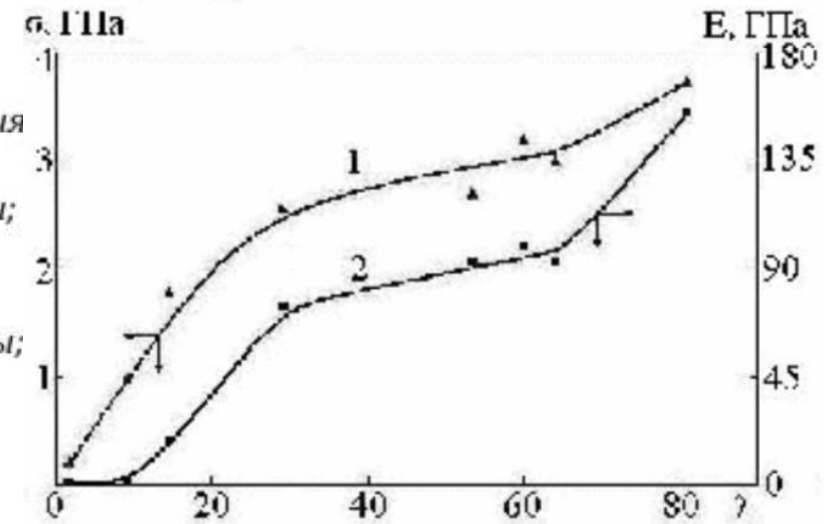


Рис. 6. Зависимости прочности σ (1) и модуля упругости E (2) полифиламентной нити СВМПЭ от кратности вытягивания λ .

Требования к исходному СВМПЭ: $MM \geq 10^6$, полидисперсность 3-7, ср. диаметр частиц порошка 1-89 мкм, массой $5 \cdot 10^{(-5)}$ мг.

Этапы- получения волокна:

- растворение РП СВМПЭ в углеводородном растворителе при повышенной температуре и перемешивании;
- продавливание при повышенной температуре полученного раствора через фильеру и последующее резкое охлаждение горячих формованных струй в приемной ванне с образованием «мокрого» гель-волокна, за счет фазового разделения формовального раствора;
- ориентационное термовытягивание «мокрого» гель-волокна или сухой нити - ксерогеля с образованием высокопрочного волокна при высокой кратности растяжения.

Недостатки:

рекуперация растворителя, экологически вредно, дороговизна

В качестве растворителей используют алифатические, циклоалифатические, ароматические углеводороды с температурой кипения не ниже 100°C (октан, нонан, декан, их изомеры), парафиновые масла, воски, алифатические соединения с $T_{пл} = 40-12^\circ \text{C}$ (карбоновые кислоты, их амиды и эфиры, спирты, меркаптаны).

Таблица 5. Свойства волокон из СВМПЭ

Тип волокна, фирма	Плотность, г/см ³	Разрушающее напряжение при растяжении σ^* , ГПа	Модуль упругости при растяжении E' , ГПа	Относительное удлинение ϵ' , %
Spectra 900*, "Allied Corp.", USA	0,96	2,65	120	<5
Spectra 1000, "Allied Corp.", USA	0,96	3,12	170	<5
Tekmilon**, "Mitsui Petochemical", Япония	0,96	1,5-3,5****	60-100	6-4****
Дупеета SK-60***, "Тойобо" и Мицуи с Экию Кагаку, Япония; DSM, Нидерланды	0,97	2,0-3,5	50-125	3-6
СВМПЭ, "Химволокно", С. Петербург, Россия	0,98	3	100-150	-

*Из 6-20%-ных растворов в смесях легколетучих растворителей с трифтортрихлорэтиленом, н-гептаном, затем выпаривание и вытяжка геля.

**Выпускаются волокна Tekmilon 5, 20, 100 денье; жгуты типа 1000/2000, 500/60 (денье на число сложений); ленты 1,3 см x 40 мкм, 30 см x 100 мкм; $T_{экс}$ выше 100°C .

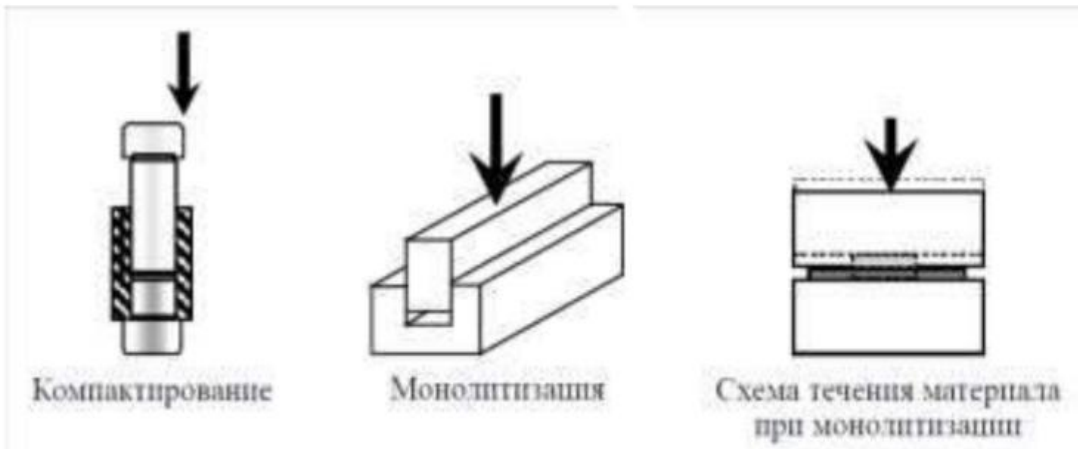
***Волокна Дупеета прочнее стали в 10 раз, прочнее Кевлара на 40%, стойкость к баллистическому удару на 25% выше стойкости кевларовой брони, которая в 1,5 раз тяжелее.

****Соответственно для 100 и 5 денье.

Технология безрастворного получения пленочных нитей из СВМПЭ

► Замена стадии в традиционном процессе:

Приготовление 2-5% раствора СВМПЭ и формования из него волокна продавливанием через фильеру в осадительную ванну заменяется на безрастворное твердофазное формование пленочных нитей.



Недостатки:

требование только специальных марок порошков СВМПЭ способных к компактизации, изготовление только пленочных нитей

БЕЗРАСТВОРНАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ ПЕРЕРАБОТКА



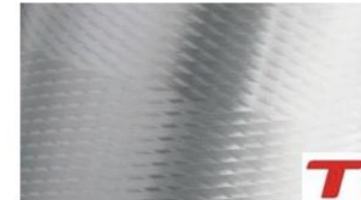
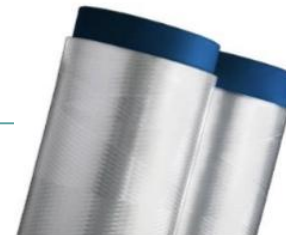
Области применения волокон из СВМПЭ



Dyneema®
With you when it matters

I Spectra®

IZANAS™



TEIJIN

Human Chemistry, Human Solutions

Endumax®



- More agility & power
- High & low altitude advantage
- Protect pilots, payload, & electronics
- Vibration & noise reduction



- Armor is removable
- Huge weight saving on glass & ceramics
- For patrol & fast response boats
- Vibration & noise reduction



- Multiple rounds protection
- Thin panels create space for electronics
- 90% weight saving on steel
- Vibration & noise reduction



Спасибо за внимание!