

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ И СТРУКТУРУ НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

*И.Ю. Филатов, младший научный сотрудник; *Н.А. Груздев, аспирант;

Ю.Н. Филатов старший преподаватель

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова

e-mail: fu@electrospinning.ru

В

работе рассмотрено влияние полимерных добавок в прядильные растворы, оказываемое на диаметр волокон и структуру нановолокнистых материалов, получаемых методом электроформования.

The effect of addition of polymeric blends to spinning solution on fiber diameter and on structure of the electrospun nanofibrous materials is investigated.

Ключевые слова: фильтрующий материал, нановолокна, смеси полимеров.

Key words: filter media, nanofibers, polymeric blend.

ВВЕДЕНИЕ

Среди известных промышленных методов получения химических волокон и волокнистых структур на их основе электроформование нетканых волокнистых материалов занимает особое место, отличаясь аппаратурной простотой, высокой энергетической эффективностью, гибкостью технологического процесса и разнообразием продукции. Впервые он был описан еще в патентах начала 20 века, но по сей день к нему не ослабевает как научный, так и практический интерес [1].

Наибольшее распространение метод электроформования получил в производстве фильтрующих волокнистых материалов. Большинство свойств фильтрующих волокнистых материалов, таких как механические свойства, термостойкость, хемостойкость, эффективность фильтрации и др., определяется выбором исходного полимера. Полимерная природа волокон обеспечивает им преимущество хорошей совместимости в процессе формования с различными химически активными добавками. Это уже само по себе существенно расширяет функциональные возможности материалов ФП (фильтры Петрянова). Кроме того, возникает перспектива еще более глубокого их физико-химического модифицирования с целью придания новых полезных свойств. В результате материалы ФП достигают повышенной термо- и хемостойкости, становятся хемосорбентами, приобретают антисептическую, медикаментозную, адсорбционную и каталитическую активность, а также промежуточную и даже металлическую проводимость.

Материалы, полученные методом электроформования применяются в различных областях, например, в промышленности для высокоэффективной очистки воздуха и газов от

аэрозолей, в медицине для сосудистых прививок и протезов кровеносных сосудов. Широко распространено их применение в производстве средств индивидуальной защиты органов дыхания.

Новым направлением является разработка волокнистых материалов, в состав которых входят волокна из различных полимеров, а также волокна из смесей полимеров. Применение волокнистых материалов из смесей волокон и материалов из волокон на основе смесей полимеров позволяет добиться улучшения многих характеристик, таких, например, как эффективность фильтрации, физико-механические свойства и др.

В настоящее время среди исследуемых за рубежом полимерных смесей в процессе электроформования можно отметить системы поливинилхлорид/полиуретан, полиметилметакрилат/поливинилхлорид, поливинилхлорид/поликарбонат и другие [2].

Проводятся исследования влияния соотношения компонентов на диаметр волокон и их морфологию [3]. Однако о промышленном использовании таких систем в литературе не известно.

В отечественных патентах [4, 5] полимерные добавки заявляются для улучшения технологичности процесса и повышения физико-механических свойств микроволокнистых материалов.

В настоящее время особенно актуальной является задача модификации полимерными добавками прядильных растворов на основе дешевых и доступных полимеров, используемых в промышленности, таких как хлорированный поливинилхлорид.

Материалы и методы исследования

В работе исследован процесс получения

нановолокнистых материалов на основе хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) марки ПСХ-ЛС с различными полимерными добавками. В качестве добавок использовались бутадиен-нитрильный каучук марки СКН-26, полиметилметакрилат (ПММА) марки ЛСОМ и Л-1 (различающихся молекулярной массой), полиуретан (ПУ) марки Desmocoll 400,

бутадиен-нитрильный олигомер марки СКН-26-1А. Содержание добавки в полимере составляло в различных случаях от 1 до 50 масс.%. В качестве растворителя использовалась смесь растворителей бутилацетат/диметилформамид (80:20). Молекулярно-массовые характеристики используемых полимеров представлены в табл. 1.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Молекулярная масса	ХПВХ	СКН-26	СКН-26-1А	ПУ	ПММА ЛСОМ	ПММА Л-1
Среднечисловая молек. масса	40000	148000	<10000	20000	73000	346000
Средневесовая молек. масса	80000	-	-	-	130000	1082000

Волокнистые материалы были получены методом электроформования на лабораторной однокапиллярной установке. Динамическая вязкость растворов смесей полимеров измерялась с помощью вискозиметра Хепплера. Измерение пористости материалов проводилось пузырьковым методом на приборе Coulter porometer II. Оценка диаметра волокон проводилась с помощью электронного сканирующего микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Конечный диаметр полученного в процессе электроформования волокна для конкретной системы полимер-растворитель определяется вязкостью и электропроводностью раствора, его объемным расходом, а также напряженностью поля. Однако весьма значительную роль оказывает и макромолекулярная природа полимера, что можно проиллюстрировать следующими экспериментальными результатами.

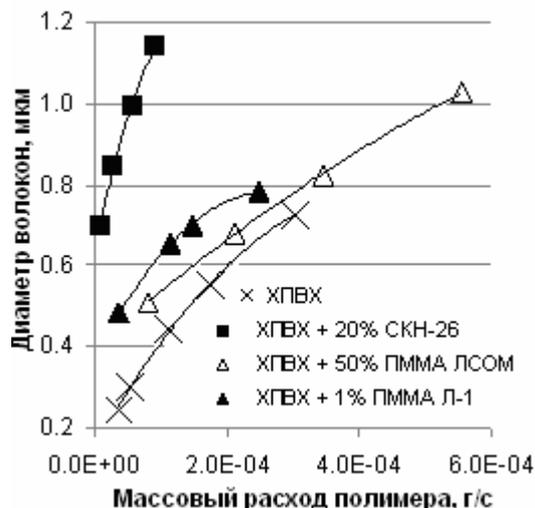


Рис. 1. Зависимость диаметра волокон от массового расхода полимера для растворов ХПВХ и его смесей с СКН-26, ПММА ЛСОМ и ПММА Л-1 вязкостью 0.6 Па·с.

На рис. 1 представлен график экспериментальных зависимостей диаметра полученных волокон от массового расхода полимера для

каждой системы полимер-растворитель при одинаковом значении вязкости. Видно, что добавление СКН-26, ПММА ЛСОМ и ПММА Л-1 приводит к увеличению диаметра волокон, причем наиболее значительное влияние оказывает ПММА Л-1, имеющий наибольшую молекулярную массу.

Необходимо отметить, что вязкость 0.6 Па·с является пороговым для раствора ХПВХ – при дальнейшем ее снижении процесс теряет стабильность волокнообразования и постепенно переходит в электрораспыление. Добавки высокомолекулярных полимеров понижают это пороговое значения вязкости прядильного раствора, что можно проиллюстрировать графиком на рис. 2.



Рис.

2. Зависимость диаметра волокон от массового расхода полимера для растворов смеси ХПВХ с СКН-26, ПММА ЛСОМ и ПММА Л-1 вязкостью 0.2 Па·с.

Добавки такого типа позволяют осуществлять электроформование из более разбавленных растворов, как например, в данном случае, при вязкости 0.2 Па·с, когда процесс электроформования для раствора ХПВХ практически полностью перейдет в электрораспыление. Очевидно, высокомолекулярные добавки способствует гашению капиллярных волн, возникающих в

струе раствора, тем самым стабилизируя процесс. Из данных рис. 1 и 2 также можно видеть, что влияние, оказываемое добавками при вязкости растворов 0.2 и 0.6 Па·с, аналогично. Такого рода влияние с технологической точки зрения может быть выгодным, так как электроформование из сильно разбавленных и низковязких прядильных растворов более стабильно.

Из вышесказанного можно заключить, что при использовании таких добавок необходимо учитывать их весьма значительное влияние, оказываемое непосредственно на процесс электроформования, а не только влияние на физико-химические свойства волокон.

Обратная зависимость наблюдается при введении добавок имеющих меньшую молекулярную массу, таких как СКН-26-1А или ПУ. Экспериментальные данные, представленные на рис. 3, показывают не столь значительное влияние, имеющее тенденцию к снижению диаметра волокон.

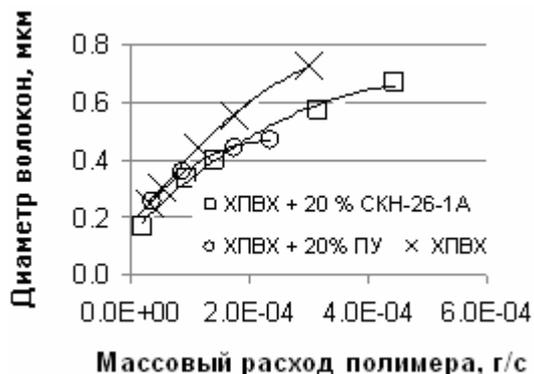


Рис. 3. Зависимость диаметра волокон от массового расхода полимера для растворов ХПВХ и его смесей с СКН-26-1А и ПУ вязкостью 0.6 Па·с.

Низкомолекулярные добавки выступают в качестве своеобразного разбавителя полимерной системы, при этом результирующий диаметр волокон в значительной степени будет определяться более высокомолекулярным полимером в смеси. Добавление СКН-26-1А и ПУ значительного влияния на стабильность процесса при пороговых значениях не оказало. Таким образом, такие добавки можно рассматривать в основном с точки зрения их влияния на физико-химические свойства непосредственно самих волокон.

С изменением диаметра волокон меняются структурные свойства волокнистого материала. На рис. 4 представлен график, на котором видно уменьшение диаметра средней поры и увеличение плотности упаковки материала.

Такое изменение связано с тем, что меньшие по диаметру волокна имеют повышенную гибкость, соответственно, они имеют и более плотную укладку. Таким образом, волокнистый

материал по своей структуре приближается к мембране.

Изменение физико-химической природы волокон при введении полимерной добавки в первую очередь отражается на структурных свойствах образуемого ими волокнистого материала. При добавлении к термопласту эластомера это особенно хорошо заметно.

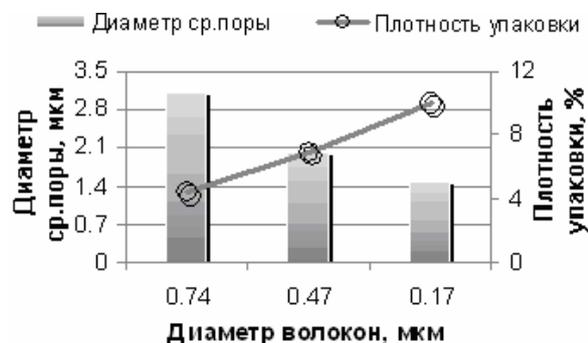


Рис. 4. Зависимость плотности упаковки материала и диаметра средней поры волокнистого материала от диаметра волокон из ХПВХ.

График зависимости плотности упаковки материала от диаметра волокон из ХПВХ и его смесей с СКН-26, представленный на рис. 5, позволяет сделать вывод о том, что гибкость волокон изменяется аддитивно содержанию эластической добавки. Также можно отметить, что при содержании эластомера более 30 % наблюдается очевидная аутогезия волокон, волокнистый материал невозможно расслоить и по своему внешнему виду и свойствам аналогичен высокопористым мембранам.

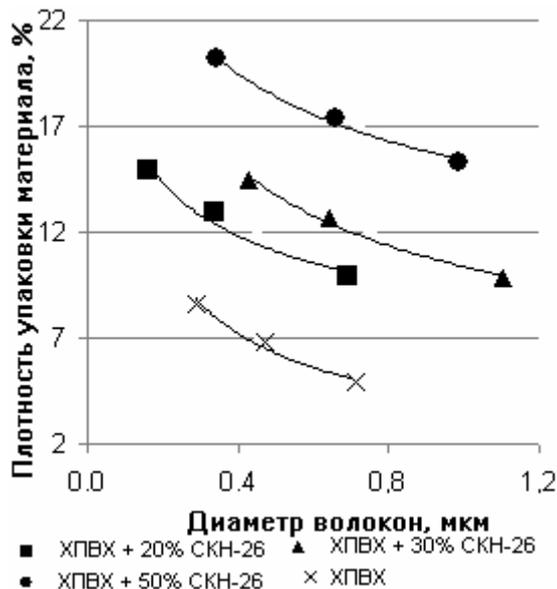


Рис. 5. Зависимость плотности упаковки материала от диаметра волокон из ХПВХ и его смесей с СКН-26.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы было показано влияние высокомолекулярных добавок на увеличение диаметра волокон при тех же значениях вязкости прядильного раствора. При этом наблюдается повышение стабильности процесса в области низких вязкостей. Влияние низкомолекулярных добавок непосредственно на процесс электроформования проявляется в

меньшей степени. При этом наблюдается некоторое снижение диаметра получаемых волокон.

Исследована зависимость плотности упаковки волокон от их диаметра и содержания эластомера. Показано, что введение эластомера приводит к существенному увеличению плотности упаковки аддитивно его содержанию; с уменьшением диаметра волокон плотность упаковки также увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов, Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Под ред. В. Н. Кириченко. – М. : Нефть и газ, 1997. – 298 с.
2. Kai Feng. An investigation on phase behavior and orientation factor of electrospun nanofibers. A Thesis Presented for the Master of Science Degree. The University of Tennessee, 2005. – 106 p.
3. Sudhakar Jagannathan. Process - structure – property relationships of electrospun nanofibers. A Thesis Presented for the Master of Science Degree. The University of Tennessee, 2003. – 127 p.
4. Пат. 2283164 РФ, МПК⁷ В 01 D 39/16, А 62 В 23/02. Фильтрующий материал, способ получения фильтрующего материала и респиратор / Ю. Н. Филатов, А. К. Будыка, В. Г. Мамагулашвили, И. Ю. Филатов. - № 2005141535/15 ; заявлено 30.12.2005 ; опубл. 10.09.2006, Бюл. № 25. – 7 с.
5. Пат. 2248838 РФ, МПК⁷ В 01 D 39/16, А 62 В 23/02. Способ получения фильтрующего материала, фильтрующий материал, средство защиты органов дыхания / Ю. Н. Филатов, А. К. Будыка, А. Д. Шепелев, С. Г. Саакян. - № 2003131002/15 ; заявлено 21.10.2003 ; опубл. 27.03.2005, Бюл. № 9. – 6 с.