

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТЯЖЕНИЯ ЖИДКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СТРУИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Т.Х. Тенчурин, аспирант, А.К. Будыка, главный научный сотрудник А.И. Гуляев, научный сотрудник, В.А. Рыкунов, научный сотрудник, Ю.Н. Филатов, руководитель научно-технического центра, А.Д. Шепелев, заведующий лабораторией ФГУП НИФХИ им. Л.Я.Карпова
e-mail: kan.him.nauk@mail.ru

В статье рассматривается процесс растяжения жидкой полимерной струи растворов полиакрилонитрила (ПАН) находящейся в электрическом поле. Исследованы полимеры с молекулярной массой от 130 000 до 700 000. Установлены основные закономерности процесса растяжения струи на основе растворов ПАН.

The article considers stretching of liquid polyacrylonitrile jet in electrostatic field. Polymers with molecular weight from 130 000 to 700 000 were investigated. Regularities of stretching of the jet based on polyacrylonitrile solutions were determined.

Ключевые слова: электроформование, растяжение, полиакрилонитрил, молекулярно-массовые характеристики, микроволокна.

Key words: electrospinning, stretching, polyacrylonitrile, molecular-mass characteristics, microfibres.

Введение

Основной технологической стадией формирования волокон, по методу электроформования волокнистых материалов (ЭФВ), является растяжение (вытяжка) полимерных струй. Возможность длительного однородного растяжения струи и достижения большой степени вытяжки определяется скоростью приложенной деформации и временем релаксации. Отношение между скоростью деформации и временем релаксации определяет переход полимерной системы при растяжении из текучего состояния в высокоэластическое. Деформация жидкой струи носит характер вязкого течения только при небольших скоростях деформации, когда еще не заторможено протекание релаксационных процессов. Такой режим деформирования позволяет достичь значительной степени растяжения полимерной струи, а значит и наименьшего диаметра волокна. При увеличении скорости деформирования, когда доминирующей становится роль высокоэластической деформации, вязкое течение практически исчезает, и полимерная система, растягиваясь, достигает в определенный момент предельной степени вытяжки и прекращает тянуться. Количественной характеристикой высокоэластичности является модуль упругости полимерной системы, который в свою очередь, определяется молекулярными характеристиками полимера, в частности его молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением, концентрацией раствора [1].

Наибольшее влияние на вытяжку полимерных струй в электрическом поле оказывают: геометрия межэлектродного пространства; напряженность электрического поля; технологи-

ческие свойства формовочного раствора (молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, концентрация используемого полимера, температура и электропроводность прядильного раствора) [2].

Исходя из изложенного, следует, что изучение геометрической формы свободной стационарной жидкой струи, вытягиваемой в электрическом поле, представляет собой не только интересную научно-фундаментальную задачу ЭФВ-процесса, но и имеет практическое значение в плане оптимизации существующей технологии и получения волокнистого материала с лучшими физико-механическими свойствами.

Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования в данной работе использовались растворы полиакрилонитрила (ПАН) различной молекулярной массы.

Образцы (ПАН) характеризовались следующими значениями среднечисловой молекулярной массы (ММ), индексом полидисперсности и характеристической вязкости, соответственно: ММ=130 000; 370 000; 580 000; 700 000; M_w/M_n =2.6; 2.4; 3.3; 2.8; $[\eta]$ =1.68; 2.7; 3.8; 5.81 дЛ/г.

Для приготовления прядильных растворов этих полимеров использовали *N,N'*-диметилформамид (ДМФА), марки «ХЧ».

Определение электропроводности растворов полимеров проводилось с использованием кондуктометра Эксперт-002.

Реологические характеристики полимерных растворов исследовали на вискозиметре Геплера («с катящимся шариком») Thermo Haake, type 002-7580.

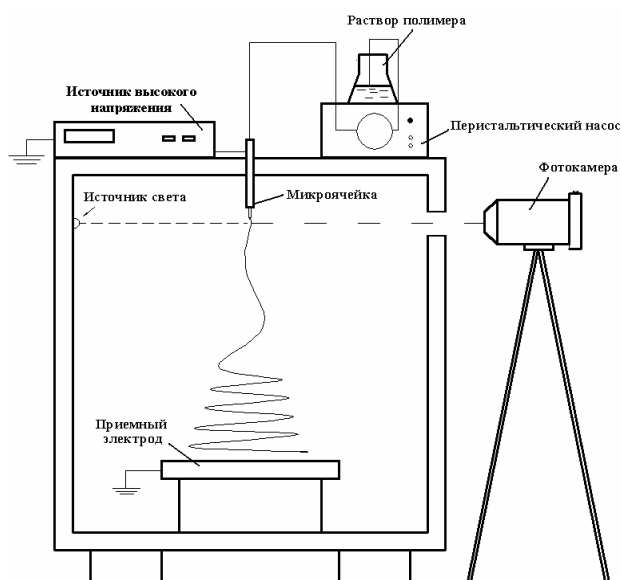


Рис. 1. Принципиальная схема установки по визуализации ЭФВ-процесса.

Фотографирование процесса формирования слабопроводящих полимерных струй в электрическом поле проводилось в экспериментальной установке следующей схемы (рис. 1). Перистальтический насос Masterflex C/L 7712-52 с встроенной функцией регуляции используемого расхода накачивает в микрочайку исходный формовочный раствор, откуда через тонкостенный металлический капилляр происходит его подача в межэлектродное пространство. В межэлектродном пространстве, за счет подаваемого на микрочайку высокого напряжения от источника Spellman SL10, формовочный раствор вытягивается в жидкую нить силами электрического поля.

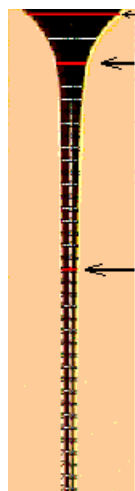


Рис. 2. Фотография струи раствора ПАН на выходе из капилляра с расчетными метками по продольной координате.

Микрофотосъемка конуса Тейлора и начального участка формирующейся струи проводилась при помощи зеркальной фотокамеры Canon EOS 30D (разрешение 8.2 мегапикселя) с макрообъективом Canon EF 180 mm f/3,5L Macro USM, установленной напротив непрерывного

источника света (500 Вт) с расстояния около 45 см. Диаметр струи измерялся путем обработки фотографий полученных при помощи фотокамеры (рис. 2) программой Webbers ScopePhoto до расстояния, на котором изменение диаметра жидкой нити становилось меньше разрешающей способности фотоаппарата (шаг по оси струи 70 мкм). Для каждой серии исследований сделано не менее 30 фотографий.

Для расчета продольного градиента скорости жидкой струи на основе экспериментальных данных зависимости скорости струи от продольной координаты при помощи программы Table Curve 2D подбиралась соответствующая функция $v=f(x)$, производная от которой дала искомый градиент.

Обсуждение результатов

Исследование зависимости процесса электроформования от основных параметров процесса и молекулярно-массовых характеристик ПАН

Для исследования изменения диаметра жидкой струи вдоль продольной координаты в зависимости от приложенного напряжения был использован раствор ПАН в ДМФА ММ=580000, вязкостью 2.0 Па·с и электропроводностью 40 мкСм/см. Полученные результаты приведены на рис. 3. Отметим, что такие технологические параметры проведения процесса формования позволяли получать гладкие волокна с круглым сечением.

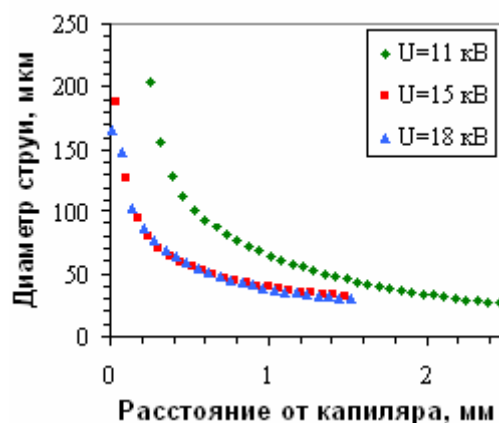


Рис. 3. Зависимость изменения диаметра жидкой струи от напряжения электрического поля вдоль продольной координаты z .
ММ=580 000, С%=5.9, η =2.0 Па·с, G=0.017 мл/мин.

Из приведенного рисунка видно, что вследствие увеличения напряжения электрического поля происходит уменьшение радиуса жидкой струи и увеличение степени ее вытяжки. Однако, как можно заметить из приведенного рис. 3, сокращение размеров жидкой струи с увеличением прикладываемого напряжения носит предельный характер. Большая часть вытяжки жидкой струи происходит на расстоянии примерно равном 2 мм от капилляра. Так, напри-

мер, при приложенном напряжении 11 кВ начальный диаметр формирующейся струи, выходящей из сопла капилляра с концентрацией полимера 5.9%, составляет значение порядка 490 мкм. Вследствие приложенного напряжения, струя растягивалась и на расстоянии 2 мм от капилляра, ее диаметр достиг значения порядка 33 мкм. Таким образом, можно рассчитать, что кратность вытяжки на этом этапе формования составила более 220. Следовательно, учитывая, что конечный диаметр волокна составляет порядка 0.7 мкм (рис. 4), а концентрация полимерного раствора 5.9%, можно вычислить, что степень оставшейся «довытяжки» волокна получается менее 130. Общая степень вытяжки составит тогда около 29 000.

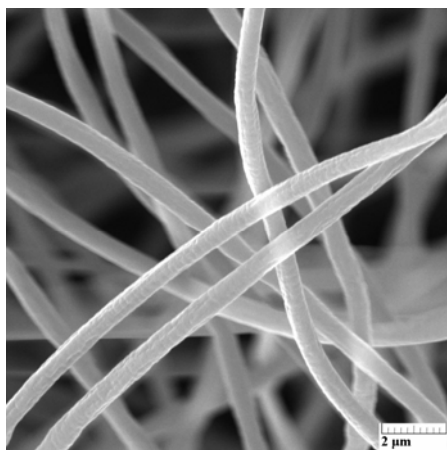


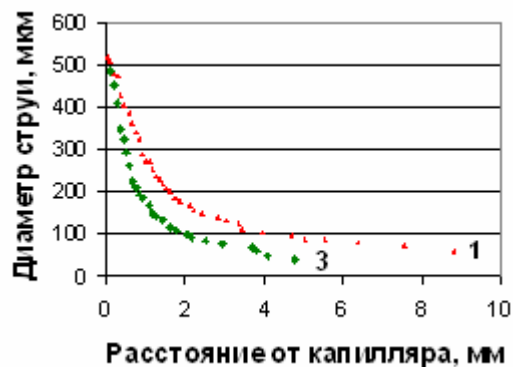
Рис. 4. Фото волокон со средним диаметром 0.7 мкм.

Поэтому можно сделать вывод, что наибольшая степень вытяжки струи при формовании волокон в электрическом поле осуществляется именно в конусе Тейлора и в прилегающей к ней области формирования жидкой нити, лежащей на расстоянии 1.8-2.2 мм от капилляра. Это можно объяснить тем, что в конусе Тейлора и примыкающей к нему области жидкой струи высокомолекулярная природа ПАН приводит к неньютоновскому течению полимерного раствора. Косвенно данный вывод также находит подтверждение в работе Чи Ванга и сотрудников [3], в которой был проведен расчет силы электрического поля как функции расстояния от капилляра. По их данным напряженность электрического поля, достигнув своего максимума на том же расстоянии в 2 мм от края капилляра, далее начинает стремительно уменьшаться. Таким образом, вслед за уменьшением силы растяжения струи происходит замедление роста ее скорости, а значит, уменьшается и дальнейшая кратность вытяжки жидкой нити.

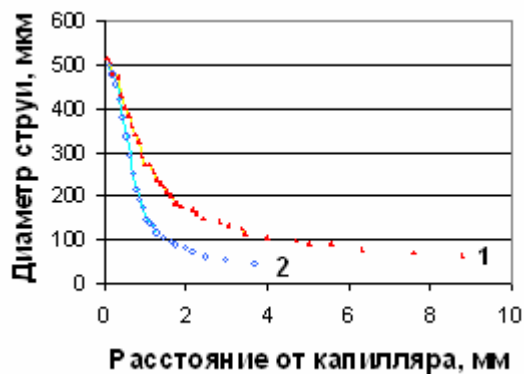
Исследование зависимости геометрического профиля струи от вязкости и объемного расхода приведено на рис. 5.

Из представленных на рис. 5 данных видно, что объемный расход (а) и вязкость (б) симбат-

но влияют на геометрическую форму жидкой струи. Увеличение вязкости и объемного расхода приводит к уширению геометрического профиля жидкой струи и уменьшению степени ее вытяжки. Это объясняется тем, что повышение вязкости и объемного расхода приводит к росту энергетических потерь в жидкой струе при ее растяжении.



а



б

Рис. 5. Зависимость геометрического профиля струи от вязкости и объемного расхода.
1 – ММ=370 000, С%=6, $\eta=1.6$ Па·с, U=13.5 кВ, G=0.22 мл/мин
2 – ММ=370 000, С%=8.2, $\eta=1.6$ Па·с, U=13.5 кВ, G=0.11 мл/мин
3 – ММ=370 000, С%=8.2, $\eta=0.4$ Па·с, U=13.5 кВ, G=0.22 мл/мин

Допуская, что на начальном этапе формования испарением растворителя с поверхности жидкой нити можно пренебречь, а также, используя полученные профили струи и соответствующие значения объемного расхода, вычислялась ее скорость (1), продольный градиент (2) и ускорение (3).

$$v(x) = \frac{Q}{\pi R(x)^2}; \quad (1)$$

$$\text{grad}(v) = \frac{dv}{dx}; \quad (2)$$

$$a = v \cdot \frac{dv}{dx}, \quad (3)$$

где Q – объемный расход, $R(x)$ – радиус жидкой нити по продольной координате, $v(x)$ – скорость текущего значения жидкой струи, $\text{grad}(v)$ –

градиент скорости струи, a – ускорение струи.

Для исследования зависимости геометрической формы, скорости и ускорения жидкой нити от ММ использованы формовочные растворы одинаковой вязкости 2.4 Па·с и электропроводности 40 мкСм/см, объемный расход которых составлял 0.014 мл/мин, приложенное напряжение 14.5 кВ. Полученные результаты приведены на рис. 6 и 7. На фотографии видно, что процесс волокнообразования может идти как из капли (а), так и непосредственно из капилляра (б). Из приведенного видно, что на начальном этапе формования жидкой нити в конусе Тейлора поперечные размеры полимерной струи уменьшаются с ростом ММ ПАН.

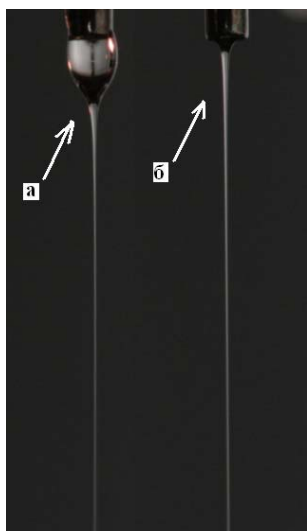


Рис. 6. Фото процесса формования растворов в электростатическом поле: а – ММ=130 тыс., б – ММ= 700 тыс.

Наблюдаемый эффект, очевидно, связан с релаксационной природой высокоэластичности полимерной жидкости. Известно, что при течении через капилляр под действием нормальных напряжений, возникающих вследствие сдвиговой деформации, происходит ориентация макромолекул вдоль направления течения и разрушения существующей структуры раствора. Деформация полимерной жидкости на выходе из капилляра зависит от соотношения между временем релаксации и скоростью деформации. Скорость деформации при выбранных параметрах формования одинакова. Время релаксации в рассматриваемом случае определяется исключительно ММ полимера.

Таблица 1. Зависимость времени релаксации от ММ, концентрации, вязкости и температуры раствора.

Молекулярная масса, г/моль	Концентрация ПАН, %	Вязкость раствора, Па·с	Температура, °С	Время релаксации, с
370 000	9.1	2.4	22	0.005
580 000	6.0	2.4	22	0.012
700 000	4.6	2.4	22	0.019

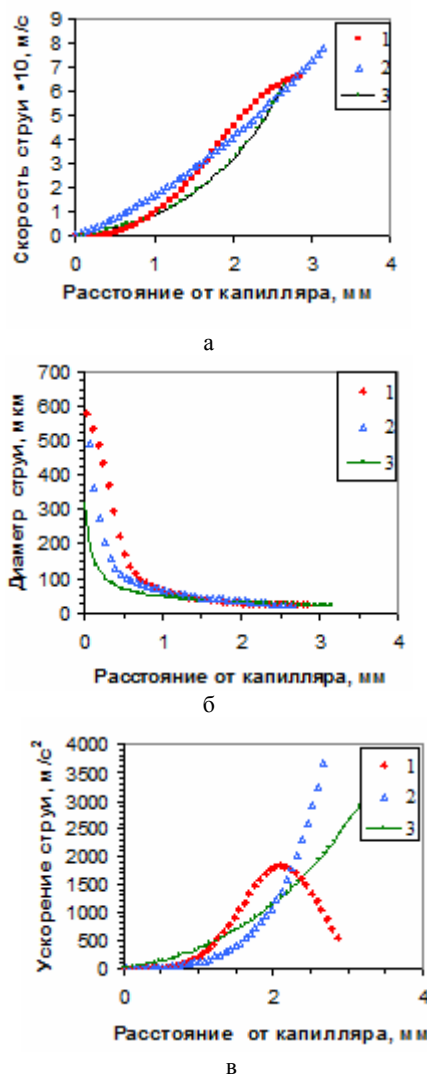


Рис. 7. Зависимость диаметра (а), скорости (б) и ускорения жидкой струи (в) от ММ: 1 – ММ=370 тыс., С%=9.1; 2 – ММ=580 тыс., С%=6.0; 3 – ММ=700 тыс., С%=4.6.

Для расчета времени релаксации макромолекул (λ) мы воспользовались формулой, предложенной Беки [8]:

$$\lambda = \frac{12(\eta_0 - \eta_s)M}{\pi^2 cRT}, \quad (4)$$

где c – концентрация полимера, M – молекулярная масса полимера, T – температура раствора, η_0 – вязкость раствора, η_s – вязкость растворителя, значением которой для расчета можно пренебречь.

Значения времени релаксации, рассчитанные по формуле (2) приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что с ростом молекулярной массы, при одинаковой вязкости растворов, время релаксации возрастает. Из этого следует, что релаксация напряжения и восстановление начальной структуры в растворах с меньшей ММ происходит быстрее. Подтверждением сказанному служит то, что при формировании растворов с вязкостью 0.5 Па·с и электропроводностью 40 мкСм/см при объемном расходе 0.22 см³/мин было обнаружено, что критическое значение напряжения электрического поля перехода капельного течения в стационарную струю определялось ММ, так например, критическое напряжение электрического поля для растворов ПАН с ММ=700, 580, 370 тыс. составляет: 9.7, 12.2, 15.7 кВ, соответственно. Таким образом, можно предположить, что режим деформирования, происходящий в капилляре, приводит к уменьшению темпа роста напряжений относительно скорости деформации, из чего следует снижение вязкости формируемого раствора и, как следствие, уменьшение величины электростатического напряжения, необходимого для начала процесса волокнообразования. Однако, при дальнейшем растяжении жидкой струи, в области высокоэластической деформации (рис. 7) существенной зависимости от ММ не наблюдалось. Кроме этого, из приведенного графика видно, что на расстоянии около 3-4 мм, значение диаметра формирующейся струи уменьшается слабо, темп роста скорости струи замедляется, и ускорение, соответственно, достигает своего предельного значения и уменьшается. Учитывая, что диаметр волокна составляет порядка 0.7 мкм, конечная скорость вытяжки волокна составит около 40 м/с.

К сожалению, при электроформовании растворов струя, ускоряясь, в электрическом поле, испытывает сильную искривляющую неустойчивость, что приводит к ее поперечным колебаниям. Это не позволило нам сделать качественные фотоснимки всей прямой части формирующейся стационарной струи при заданных параметрах формования. Также при формовании растворов вязкостью 2.4 Па·с и объемном расходе 0.014 см³/мин увеличение приложенного напряжения приводило к увеличению расстояния между капилляром и началом искривляющей неустойчивости в следующих соотношениях: 14 кВ – 2 см, 17 кВ – 2.9 см, 25 кВ – 4.3 см, однако, длина этого участка от ММ практически не зависит.

Исследование влияния ММ на ЭФВ-процесс показало, что для полимерных растворов с большей ММ область устойчивого волокнообразования смещается в сторону меньших значений напряженности электрического поля, фото волокнистого слоя – полимерной пленки полученного при критическом значении напряженности электрического поля приведено на рис. 8. Данный

эффект, по всей видимости, связан с ухудшением диффузии растворителя из внутренних слоев волокна к его поверхности, в случае, полимерных растворов с большей ММ и с уменьшением времени испарения вследствие увеличения скорости струи в межэлектродном пространстве.

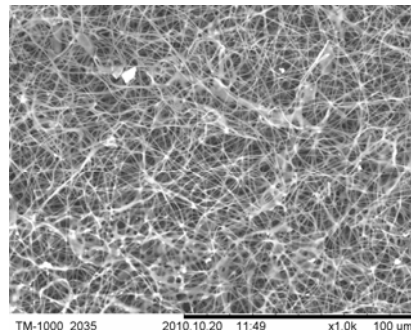


Рис. 8. Влияние ММ на структуру волокнистого слоя полученного из полимерного раствора с ММ=700 тыс. при напряжении > 20 кВ.

Учитывая, что определенная в нашем исследовании скорость струи была порядка 0.8 м/с (V), а длина прямого участка струи при этом составляла 2 см (L_z), скорость продольной деформации (dL_z/L_zδt) и молекулярную ориентацию прямого участка струи можно рассчитать следующим образом:

$$\frac{dL_z}{L_z \delta t} = \frac{V \delta t}{L_z \delta t} = \frac{V}{L_z} = \frac{0.8 \text{ м/с}}{2 \text{ см}} = 40 \text{ с}^{-1} \quad (5)$$

Известно [4], что ориентация макромолекул происходит, если произведение скорости деформации и времени релаксации превышает 0.5. Таким образом, умножив время релаксации раствора с ММ=370 тыс. и ММ=700 тыс. на полученную скорость деформации получим, соответственно, 0.2 и 0.76. Отсюда, видно, что в случае низкомолекулярных растворов ориентации макромолекул в прямом участке формирующейся струи не происходит, в то время как в случае высокомолекулярных растворов она есть. Данное положение подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа образцов волокон ПАН, полученных из этих растворов (рис. 9).

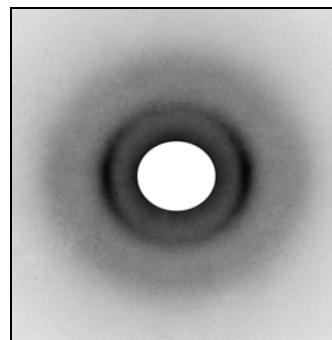


Рис. 9. Фоторентгенограмма волокон из полиакрилонитрила ММ=700 тыс. со средним диаметром 0.7 мкм.

Из приведенного рисунка видно, что в полученных волокнах существует структурная упорядоченность расположения макромолекул. Рассчитанный фактор ориентации составил – 0.29, полуширина пика 52 градуса.

Выводы

Изучен процесс электроформования из растворов ПАН с ММ от 130 до 700 тыс. в ДМФА. Исследована реологическая картина растяжения в конусе Тейлора и прилегающем прямом участке жидкой нити, а также зависимость геометрических размеров жидкой нити, ее скорости и ускорения от молекулярно-массовых характеристик ПАН и параметров процесса электроформования.

Установлено, что:

- 1) с ростом напряженности электрического поля скорость струи возрастает;
- 2) с увеличением вязкости и объемного

расхода скорость струи уменьшается;

3) большая часть вытяжки волокна (63%) осуществляется в конусе Тейлора;

4) скорость прямого участка струи на начальном этапе формования составляет порядка 1 м/с, конечная скорость волокнообразования составляет порядка 40 м/с;

5) уменьшение ММ приводит к увеличению диаметра жидкой нити в конусе Тейлора;

6) для полимерных жидкостей с большой ММ критическое значение напряженности электрического поля смещается в область более низких значений;

7) скорость продольной деформации прямого участка струи, 40 с⁻¹,

8) для волокон, полученных из ПАН с ММ=700 тыс., фактор ориентации и полуширина пика составляет – 0.29 и 52 градуса, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Малкин А.Я. Реология в технологии полимеров. – М.: Знание, 1985. № 4. 32 с.
2. Филатов, Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов. – М.: Нефть и газ, 1997. 297 с.
3. Wang Ch., Chien H-S., Hsu H-S., Wang Y-C., Wang C-T., Lu H-A. Electrospinning of polyacrylonitrile solutions at elevated temperatures // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 7973–7983.
4. Чанг Д.Х. Реология в процессах переработки полимеров. – М.: Химия, 1979. 368 с.