

ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ И СВОЙСТВА ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

М.Ю. Небрятенко, Ю.А. Наумова, Ю.Н. Филатов

В представленной работе отражены основные аспекты выбора растворителей при создании фильтрующих материалов ФП (Фильтр Петрянова®). Представлены результаты исследования, характеризующие растворитель как эффективный инструмент, позволяющий совмещать полимеры через растворы и получать прядильные растворы, используемые в ЭФВ-процессе (процессе электроформования волокнистых материалов).

Переработка растворов полимеров занимает важное место среди других методов переработки полимерных материалов в изделия. Отдельными областями этой отрасли технологии полимеров выступают производства волокон и изделий на их основе.

Технологический процесс получения химических волокон вне зависимости от вида применяемого исходного сырья представляет собой четыре стадии – получение исходного сырья, приготовление прядильного раствора или расплава, формование волокна и проведение различных химических и механических операций, которым подвергают нить для отделки и сообщения ей определенных свойств, необходимых для дальнейшей переработки. Важнейшим технологическим этапом процесса производства волокнистых материалов является вторая стадия. Получить волокно непосредственно из твердого полимера практически невозможно. Для придания макромолекулам большой подвижности полимер растворяют, расплавляют или размягчают. При формовании химических волокон из расплава полимера (например, полиамидных волокон) средой, вызывающей затвердевание полимера, служит холодный воздух. Если формование проводят из раствора полимера в летучем растворителе (например, ацетатные волокна), такой средой является горячий воздух, в котором растворитель испаряется («сухой» способ формования). При формовании из раствора полимера в нелетучем растворителе как в случае вязкозных волокон, для осаждения полимера и формования волокна служит раствор, содержащий различные реагенты,

так называемая осадительная ванна («мокрый» способ формования) [1].

К «сухому» способу формования химических волокон относится и электроформование волокнистых материалов ФП (ЭФВ-процесс). Среди всех известных промышленных методов получения химических волокон и волокнистых структур на их основе метод электроформования занимает особое место, отличаясь аппаратурной простотой, высокой энергетической эффективностью, гибкостью и разнообразием продукции. По своему аппаратурному оформлению и характеру технологического процесса ЭФВ является сухим бесфильтрным методом, в котором деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляется исключительно электрическими силами и в едином рабочем пространстве [2].

Основными компонентами сырья для процесса электроформования (ЭФВ-процесса) волокнистых материалов являются волокнообразующие полимеры, растворители и различные технологические и функциональные низкомолекулярные добавки.

Одним из важнейших компонентов прядильных растворов является растворитель, который, зачастую, сам может является многокомпонентной системой. Несмотря на то, что к настоящему времени проведена большая работа по оценке влияния растворителей на свойства полимерных материалов, полученных через растворы, роль растворителя в процессе формирования подобного материала изучена недостаточно. В то же время известно [2-7], что с помощью

растворителя на практике решается целый спектр задач, выполнение которых невозможно или весьма затруднительно достигнуть другими способами.

По установившейся в научной и технологической практике терминологии все жидкости разделяют по их отношению к определенному полимеру на растворители, нерастворители и вещества, вызывающие набухание. Такая классификация является несколько условной, так как результат взаимодействия между жидкостью и полимером зависит от температуры и соотношения компонентов в системе [7]. Поэтому с точки зрения технологии изготов-

ления прядильных растворов, клеевых и лакокрасочных материалов более целесообразно рассматривать растворитель согласно стандарту для лакокрасочных материалов ДИН 55945, как жидкость, состоящую из одного или более компонентов, которая способна растворять связующее при отсутствии химической реакции [8]. Хотя этот стандарт проводит разграничение между растворителями, разбавителями, удешевляющими добавками, на практике все жидкости, которые позволяют привести полимерную основу в состояние, удобное для применения (переработки), называют растворителями.

Таблица. 1. Характеристики пожаро- и взрывоопасности используемых в ЭФВ-процессе растворителей и их санитарно-гигиеническая оценка [2].

Растворитель	Температура вспышки, °С	Температура воспл. °С	Пределы воспламенения, об. %	Предельно-допустимая концентрация в воздухе, мг/м ³	
				В рабочей зоне	В населенном месте
Бензол	-11	562	1.4-7.1	5	0.1
Циклогексан	-18	260	1.2-10.6	80	1.4
Толуол	4	536	1.3-6.7	50	0.6
Метанол	8	464	6.0-34.7	5	0.5
Этанол	13	404	3.6-19.0	1000	5
1,2-дихлорэтан	9	413	6.2-16.0	10	1
Циклогексанол	61	440	1.5-11.1	200	0.06
Ацетон	-18	465	2.2-13.0	200	0.35
Метилэтилкетон	-6	514	1.9-10.0	200	-
Циклогексанон	40	495	0.92-3.5	10	0.04
Тетрагидрофуран	-20	250	-	100	0.2
Метилацетат	-15	470	3.6-12.8	100	0.03
Этилацетат	2	400	3.5-16.8	200	0.05
Бутилацетат	29	450	2.2-14.7	200	0.1
Диметилформамид	59	420	4.9-13.6	10	-
Вода	Не горюча			Нетоксична	

Очевидно, что выбор подходящих растворителей для процессов формирования волокон из растворов, в том числе и для ЭФВ-процесса, ограничен их способностью растворять целевой волокнообразующих полимер. В пределах этого ограничения главными критериями выбора растворителей являются прядомость исходных растворов, достаточные высокая прочность и низкая электропроводность образуемых из них волокон [2]. Кроме этого необходимо придерживаться следующих требований: растворители должны быть доступны, дешевы, по возможности взрыво- и пожаробезопасны, следует также принимать во внимание физиологическое действие растворителя.

Таким образом, выбор индивидуального растворителя или смеси растворителей,

применяемых для изготовления растворов полимеров, представляет собой решение компромиссной задачи и осуществляется согласно технологическим, техническим, санитарно-гигиеническим и экономическим требованиям, кроме того следует учитывать, что растворитель может оказывать значительное влияние на реологическое поведение, диэлектрические характеристики растворов; технические показатели материалов формируемых на их основе и т.д.

Среди доступных растворителей наиболее освоенными в ЭФВ-процессе к настоящему моменту являются дихлорэтан, этанол, ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон, этилацетат и наиболее универсальный – *N,N*-диметилформамид. Разработку составов прядильных растворов волокнообразующих

полимеров осуществляли с использованием таких растворителей как этилацетат, бутилацетат, ацетон, учитывая их характеристики пожаро-, взрывоопасности санитарно-гигиенические характеристики (табл. 1) [2, 5]

Несмотря на широкий спектр требований к растворителям, все же основным критерием выбора той или иной органической жидкости является ее растворяющая способность, поскольку она определяет саму возможность формования из полимера волокон тем или иным методом, в том числе и методом электроформования. Эта способность обусловлена химической природой полимера и растворителя, молекулярной массой первого, гибкостью и неоднородностью химического состава его цепи, плотностью упаковки макромолекул, фазовым состоянием, нали-

чием и частотой пространственной сетки межмолекулярного взаимодействия, а также температурой [3].

В связи с указанным выше, на первом этапе работы проводили исследование растворимости широкого круга полимеров [хлорированный поливинилхлорид (ПХВ), сополимер стирола и акрилонитрила (САН), полистирол (ПС), полиуретан Desmocoll 400, бутадиен нитрильные каучуки БНКС-28 АМН, СКН-26, хлоропреновый каучук Наирит ДП, сополимер бутадиена и стирола ДСТ-30Р], применяемых в ЭФВ-процессе, в указанных органических жидкостях. Оценка растворимости осуществлялась путем изготовления 10%-ных растворов (факт образования раствора определялся визуально). Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Растворимость полимеров в органических растворителях.

полимер		ЭА	БА	А
название	молекулярная масса ММ			
полиметилметакрилат	≤200000	растворим	растворим	растворим
полистирол	≤180000	растворим	растворим	растворим
хлорированный поливинилхлорид	≤100000	растворим	растворим	растворим
сополимер стирола с акрилонитрилом	≤150000	растворим	растворим	растворим
хлоропреновый каучук Наирит ДП	≤200000	нерастворим	растворим	нерастворим
бутадиен-нитрильный каучук БНКС-28	≤200000	растворим	растворим	растворим
бутадиен-нитрильный каучук СКН-26	≤200000	растворим	растворим	растворим
сополимер бутадиена и стирола ДСТ-30Р	≤150000	растворим	растворим	нерастворим
полиуретан Desmocoll 400	≤20000	растворим	растворим	растворим

ЭА – этилацетат, БА – бутилацетат, А – ацетон.

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал, который свидетельствует, что растворитель не является индифферентным компонентом системы растворитель – полимер, что структурные различия растворов влияют на структуру и свойства сформированных из них материалов [5, 9] Именно природа растворителя во многом определяет характер протекающих физико-химических процессов в растворах. Основной причиной различий в структуре материалов является взаимодействие полимера с растворителем, причем, по мнению А.А. Тагер [3, 9], единственно научным критерием растворяющей способности растворителя является

термодинамическое сродство между растворителем и растворенным веществом. По величине термодинамического сродства принято классифицировать растворители на «хорошие» и «плохие». «Хорошим» растворителем для полимера считается такая низкомолекулярная жидкость, в которой этот полимер образует термодинамическую систему (процесс растворения, происходящий при постоянных давлении и температуре, протекает при уменьшении свободной энергии Гиббса G системы) во всей области концентраций и в возможно более широкой области температур. Если полимер и низкомолекулярная жидкость образуют истинный раствор только в определенной

области составов и при определенных температурах, а при изменении состава или температуры происходит расслоение системы, то это – менее хороший или более «плохой» растворитель [3].

Качество растворителей по отношению к указанным полимерам в работе оценивали путем определения характеристической вязкости раствора $[\eta]$ через величину константы Хаггинса χ . Показатель характеристической вязкости раствора высокомолекулярного вещества имеет размерность удельного объема и определяет относительный прирост вязкости низкомолекулярного растворителя при введении в него полимера. Эта величина относится к случаю предельно разбавленного раствора.

Оценку влияния природы растворителя на характеристическую вязкость растворов приводили согласно следующим вычислениям [3, 4, 8].

1. Основное уравнение вязкости растворов полимеров – уравнение Марка-Куна-Хаувинка имеет вид:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (1)$$

где K и a – постоянные, M – молекулярная масса полимера.

2. Характеристическая вязкость раствора полимера представляет собой величину, равную:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_{отн}}{c} \right) \quad (2)$$

3. В свою очередь относительная ($\eta_{отн}$) и удельная ($\eta_{уд}$) вязкости раствора равны:

$$\eta_{отн} = \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right), \eta_{уд} = \eta_{отн} - 1. \quad (3)$$

где η – вязкость раствора; η_0 – вязкость растворителя

4. Так как концентрации растворов, используемых в эксперименте, малы, можно считать, что плотности раствора и растворителя равны. Тогда:

$$\eta_{отн} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (4)$$

где τ – время истечения раствора, с, τ_0 – время истечения растворителя, с.

Измерение $[\eta]$ проводили с использованием вискозиметра Оствальда (рис. 1) следующим образом. Раствор полимера и растворитель предварительно фильтровали. Объем раствора полимера в количестве 3 мл заливали в вискозиметр, термостатировали при температуре 25°C в течение 10 мин. Затем с помощью

секундомера замеряли время истечения раствора (τ) при 5 концентрациях. Разбавление исходного раствора проводили непосредственно в вискозиметре, путем добавления растворителя. Время истечения растворителя замеряли до измерения времени истечения раствора. Промежуточные концентрации раствора вычисляли по следующей формуле

$$C_i = C_0 \cdot \frac{V_0}{V_i}$$

где C_i – концентрация раствора, полученного путем разбавления, г/100 мл; C_0 – концентрация исходного раствора г/100 мл; V_i – объем раствора после разбавления, мл; V_0 – начальный объем раствора, мл;

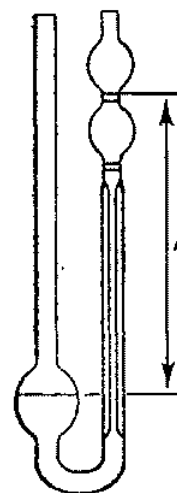


Рис. 1. Вискозиметр Оствальда.

В рамках представленной работы проведено исследование влияние природы растворителя на показатель характеристической вязкости растворов хлорированного поливинилхлорида в бутилацетате, этилацетате и ацетоне. Расчет производился для всех систем следующим образом (табл. 3). В качестве примера приведены результаты для раствора хлорированного поливинилхлорида в бутилацетате.

В соответствие с экспериментальными данными определяли величины $\eta_{уд}/C$ и $\ln \eta_{отн}/C$ (табл. 3), и строили графические зависимости $\eta_{уд}/C$ и $\ln \eta_{отн}/C$ от концентрации (C) (рис. 2). Путем экстраполяции полученных зависимостей к $C=0$ получали значение характеристической вязкости.

Далее на основании констант Хаггинса и Шульца, которые определяли согласно уравнениям (5), (6):

уравнение Хаггинса:

$$\eta_{уд}/C = [\eta] + K_x \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad (5)$$

уравнение Шульца-Блашке

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = [\eta] + K_{\text{ш}} \cdot [\eta] \cdot \eta_{\text{уд}} \quad (6)$$

проводили оценку степени сродства полимера и растворителей. Чем меньше константа Хаггинса, тем растворитель является более

«хорошим» с термодинамической точки зрения, тем соответственно, более высокая вязкость раствора.

Таблица 3. Результаты измерений и расчетов характеристической вязкости раствора хлорированного поливинилхлорида в бутилацетате.

V, мл	C, г/дл	τ, с	$\eta_{\text{уд}}/c$	$\eta_{\text{отн}}$	$\ln \eta_{\text{отн}}/c$	$\eta_{\text{уд}}$
3.0	0.98	227.10	0.892	1.874	0.641	0.874
3.5	0.84	208.60	0.858	1.721	0.646	0.721
4.5	0.65	186.53	0.825	1.539	0.660	0.539
6.0	0.49	169.00	0.805	1.394	0.678	0.394
8.0	0.37	156.00	0.781	1.287	0.687	0.287

Согласно данным, представленным на рис. 2, 3 константа Хаггинса $K_{\text{х}} = 0.34$, константа Шульца-Блашке $K_{\text{ш}} = 0.25$, отрезок, отсекаемый на оси ординат является искомым значением характеристической вязкости $[\eta] = 0.72$ дл/г.

Анализ полученных данных для растворов хлорированного поливинилхлорида, позволяет сделать следующий вывод: более «хорошим»

в термодинамическом смысле из представленных растворителей для ПВХ является бутилацетат, так как константа Хаггинса в данном растворителе является наименьшей. Что касается полиуретана этилацетат для него является плохим растворителем, так как константа Хаггинса для этой системы гораздо больше 1. Чем больше $K_{\text{х}}$, тем более «худшим» является растворитель, как говорилось выше. [5].

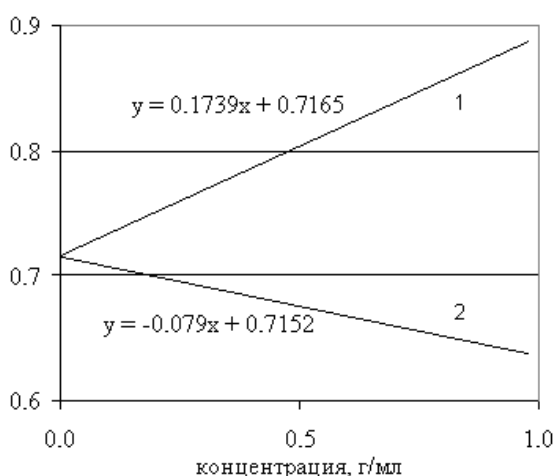


Рис 2. Зависимость $\eta_{\text{уд}}/C$ (1) и $\ln \eta_{\text{отн}}/C$ (2) от концентрации раствора (раствор хлорированного поливинилхлорида в бутилацетате).

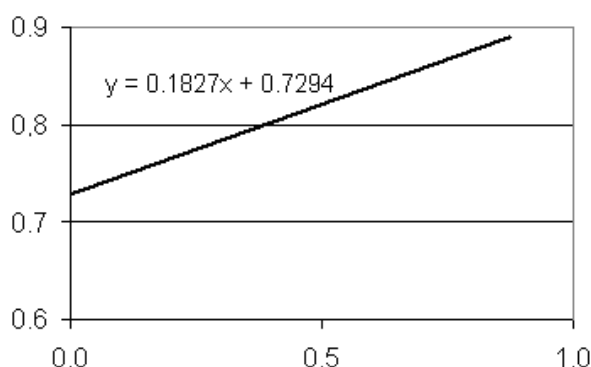


Рис 3. Зависимость $\eta_{\text{уд}}/C$ от $\eta_{\text{уд}}$ (раствор хлорированного поливинилхлорида в бутилацетате).

Таблица 4. Влияние природы растворителя на показатель характеристической вязкости растворов хлорированного поливинилхлорида.

Полимер	Растворитель	Константа Хаггинса	Характеристическая вязкость, дл/г
ПХВ	бутилацетат	0.34	0.72
ПХВ	этилацетат	2.15	0.40
ПХВ	ацетон	0.73	0.50

Следует отметить, что далеко не каждый имеющийся в наличии полимер, в том числе, многотоннажный и дешевый, в полной мере отвечает жестким требованиям ЭФВ-

процесса к прядоности и электропроводности исходных растворов, которые существенно зависят от спектра его молекулярных масс и чистоты, и особенно – требованиям к

термохемостойкости волокнистой продукции. В этих случаях не исключается необходимость целевого синтеза полимера или его предварительной очистки, полезным может оказаться и совмещение полимеров различной природы. Дополнительные возможности для модификации свойств волокнистых фильтрующих материалов на основе жесткоцепных полимеров представляет возможность совмещения их с полимерами иной природы. При этом имеет значение термодинамическая совместимость полимерных компонентов смеси – взаимная растворимость, при которой гомогенная смесь двух или более веществ имеет минимальную свободную энергию. Для улучшения совместимости можно использовать третий компонент (компатибизатор – вещество, способствующее совместимости), в противном случае возможно расслоение смеси [10]. Накопленные на сегодняшний день теоретический и экспериментальный материалы [3, 4, 8], касающиеся предсказания совместимости полимеров и совместимости полимеров через растворы, дают возможность рассматривать растворитель как эффективный инструмент, позволяющий совмещать полимеры через растворы и на их основе формировать волокнистый материал, имеющий улучшенные определенные свойства в сравнении с индивидуальными полимерами, например повышенную теплостойкость, стойкость к действию агрессивных сред и т.д.

Оценка совместимости растворов полимеров проводилась методом предложенным Добри и Бойер-Ковеноки. С этой целью прозрачные растворы двух полимеров совмещали в одном растворителе – этилацетате, бутилацетате, ацетоне. Если при этом раствор остается прозрачным, то полимеры считают совместимыми, если раствор мутнеет и расслаивается на два слоя, каждый из которых содержит в основном один из полимеров, то полимеры считаются не растворимыми. Следует учитывать, что не в любой области концентраций можно наблюдать расслоение растворов. В очень концентрированных растворах расслоение практически не происходит вследствие большой вязкости, а разбавленные растворы не расслаиваются вообще. Поэтому исследование совместимости растворов полимеров проводилось в интервале концентраций 5-10%, чтобы время, необходимое для образования двух слоев было бы не очень большим. В итоге при выполнении экспериментальной работы

объем исследуемого раствора составил 10 мл, область изученных концентраций – 5-15%, время наблюдения совместимости растворов полимеров – 24 часа,

В результате проведения процедуры совмещения растворов полимеров были выявлены пять технологически совместимых пар полимеров, представляющих собой систему жесткоцепной полимер – эластомер: хлорированный поливинилхлорид + полуретан Desmocoil 400, хлорированный поливинилхлорид + БНКС-28АМН, хлорированный поливинилхлорид +СКН-26-26-1А, хлорированный поливинилхлорид +Наирит ДП, САН+ПУ, когда в качестве растворителя выступал этилацетат.

При использовании растворов и расплавов полимеров приходится сталкиваться с фундаментальным вопросом о критерии формовости волокон. Известно, что каждому классу материалов отвечают определенные условия формования, и жидкость, которая способна к волокну-образованию при одних условиях, может не формироваться при других. Известно, что способность материалов к формованию в волокна зависит от ряда факторов, в том числе от: а) реологических свойств жидкости; б) кратности вытяжки; в) размеров и формы каналов фильеры и г) скорости массо- и теплообмена между экструдруемым волокном и средой.

Но, все-таки, решающим показателем для оценки способности полимера к переработке в волокно является вязкость его растворов. Во-первых, вязкость системы определяет расход энергии на проведение процессов растворения, гомогенизации и транспортировки по трубопроводам, а также продолжительность процессов фильтрации и эвакуации воздуха из раствора перед формованием. Во-вторых, вязкость является одним из факторов, обуславливающих возможность образования жидкой нити при формовании искусственных волокон и определяющих продолжительность ее существования (до фиксации), а также скорость растекания и равномерность жидкого слоя при формовании пленок. В-третьих, высокие значения вязкости полимерных систем являются ограничением для использования повышенных концентраций полимеров в рабочих растворах, что не позволяет повысить производительность оборудования. А также увеличенной вязкости соответствует более высокая концентрация полимера и,

следовательно, большая весовая производительность процесса [2].

Именно поэтому реологические свойства растворов детально изучаются и широко используются в качестве одного из важнейших параметров технологического процесса производства изделий из растворов полимеров.

В представленной работе вязкость (динамическая вязкость) растворов совмещенных систем полимеров была измерена с использованием вискозиметра Хепплера при содержания эластомера 10, 20, 30, 50 % от общей массы. Результаты измерений представлены на (рис. 4).

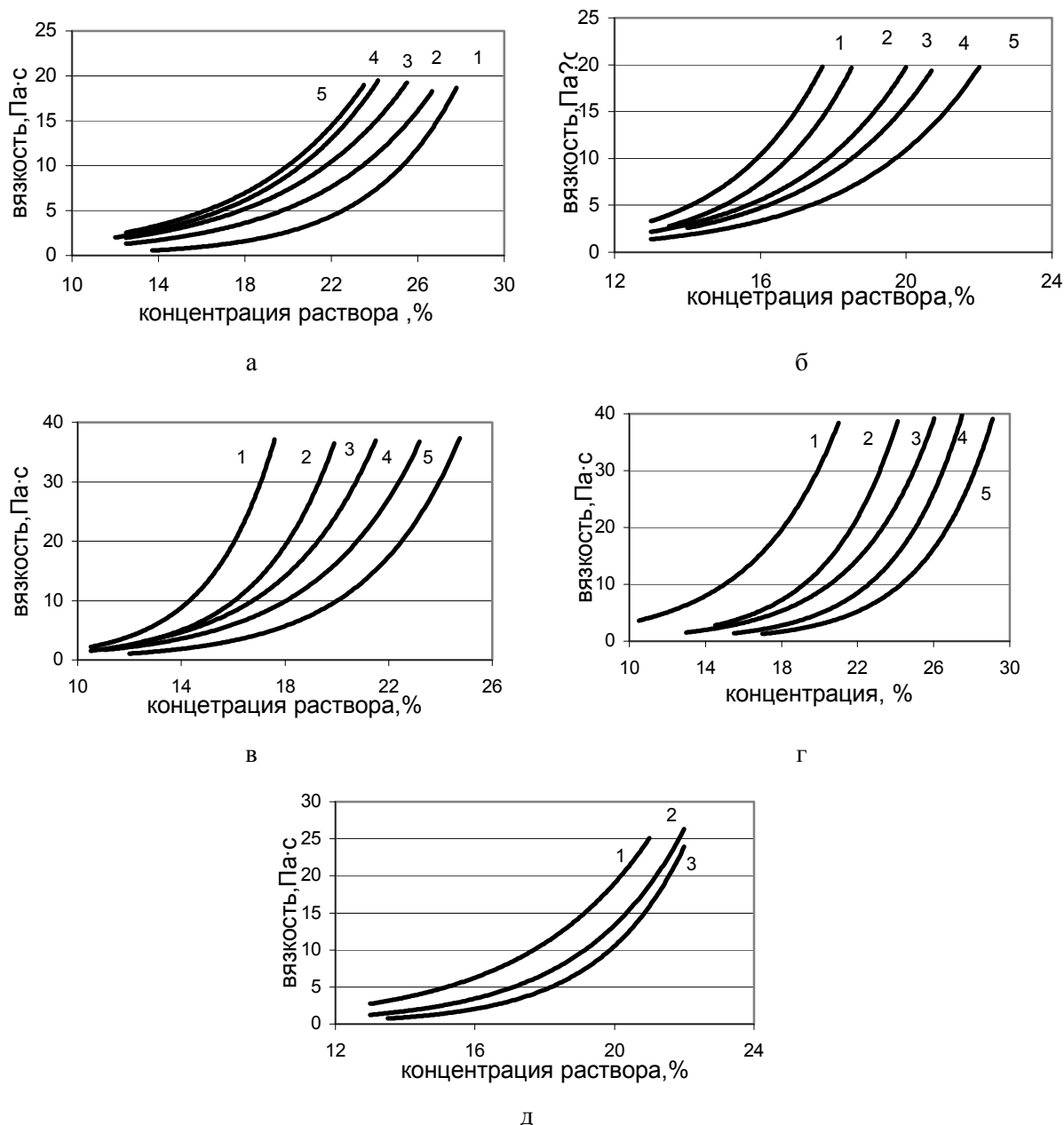


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости от концентрации растворов: а – ПХВ+СКН-26-1А; б – ПХВ+БНКС-28АМН; в – ПХВ+ Desmocoll 400; г – САН+ Desmocoll 400; д – ПХВ+ Наирит ДП (содержание эластомера 1 – 0 масс. %; 2 – масс. 10%; 3 – масс. 20%; 4 – масс. 30%; 5 – масс. 50%).

Из представленных данных можно сделать следующий вывод: с увеличением содержания эластомера наблюдается увеличение вязкости за счет большей молекулярной массы эластомеров, во всех случаях кроме смеси ПХВ+СКН-26-1А, так как СКН является олигомером.

Увеличение вязкости приводит к

снижению производительности процесса, так как при увеличении содержания эластомера при одной и той же вязкости концентрация полимеров в растворе уменьшается, а, следовательно, и уменьшается количество полимера на единицу объема раствора и, следовательно, при одном и том же значении

объемной подачи раствора производительность по сухому волокну будет ниже. Кроме того, для преодоления сил трения, связанных с вязкостью прядильного раствора, требуется значительно большие энергетические затраты (увеличение напряжения подаваемого на электрод и увеличение электропроводности раствора).

В связи с этим в процессе электроформования имеет смысл использовать в качестве добавок эластомеры с пониженной молекулярной массой, которые не будут увеличивать динамическую вязкость прядильного раствора. И как следствие не будут приводить к снижению производительности процесса электроформования.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Рязов, А.Н. Технология производства химических волокон. / А.Н.Рязов, В.А. Груздев, И.П. Бакшеев. – М.: Химия, 1980. – 448 с.
2. Филатов, Ю.Н.. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). / Ю.Н. Филатов. – М.: Нефть и Газ, 1997 г. – 297 с.
3. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров. / А.А.Тагер. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
4. Кулезнев, В.Н. Смеси полимеров. / В.Н. Кулезнев. – М.: Химия, 1980. – 304 с.
5. Дринберг, С.А. Растворители для лакокрасочных материалов: Справочник / С.А. Дринберг, Э.Ф. Ицко. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2003. – 216 с.
6. Criteria of a choice of solvents at processing polymers through solutions / J.Naumova, V. Kozlov // The VIII international scientific forum aims for future of engineering. – Davos, 2006. – P. 168-170.
7. Папков, С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. / С.П. Папков. – М.: Химия, 1971. – 363 с.
8. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке. – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2004. – 548 с.
9. Люсова, Л.Р. Физико-химические и технологические основы создания эластомерных композиций / Л.Р. Люсова: автореф. дис...докт. хим. наук: 05.17.06 / Люсова Людмила Ромуальдовна. – М., 2007. – 50 с.
10. Нудельман, З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / З.Н. Нудельман. – М.: ООО «ПИФ РИАС», 2007. – 384 с.