

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 677.494.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

А.И. Гуляев, аспирант, Ю.Н. Филатов, старший преподаватель,
Т. Х. Тенчурин, студент

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: artem_fl@mail.ru

Разработана система полимер-растворитель для получения электроформованных нановолокнистых материалов из полидифениленфталида. Получены однородные волокна диаметром до 0.3 мкм, пригодные для создания на их основе термостойких фильтрующих материалов.

Ключевые слова: электроформование, полидифениленфталид, фильтрующие материалы, атомная промышленность.

Введение

Одной из перспективных областей применения термостойких волокнистых фильтрующих материалов является очистка вентиляционных выбросов на АЭС. Это связано с тем, что при возникновении аварийных ситуаций на атомных станциях возможен выброс горячего воздуха, загрязненного радиоактивными высокодисперсными аэрозолями. Поэтому разработка термостойких волокнистых материалов для снаряжения аэрозольных фильтров является актуальной задачей.

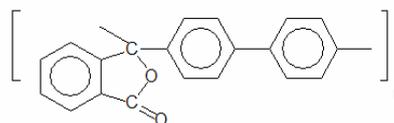
Перспективным промышленным способом получения нетканых волокнистых материалов является электроформование (ЭФВ-процесс), преимуществом которого является аппаратная простота и возможность получить волокна практически из любого растворимого полимера. По типу технологического процесса ЭФВ-процесс относится к «сухому» способу формования химических волокон. В ЭФВ-процессе деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляется силами электростатического поля.

Эффективность фильтрации волокнистого материала зависит от диаметра волокон и от плотности упаковки волокнистого слоя. В ЭФВ-процессе диаметр волокон для системы полимер-растворитель определяется вязкостью и электропроводностью раствора, его объемным расходом, а также напряжением, подаваемым на капилляр (или напряженностью электростатического поля) [1].

Экспериментальная часть**Объекты и методы исследования**

Объектом исследования по электроформованию термостойких фильтрующих мате-

риалов является полидифениленфталид (марка ПДФ-1)



Полидифениленфталид (ПДФ) – карбоциклический полимер. $M_n < 10^5$, $\rho = 1300$ кг/м³, $T_{\text{стекл}} = 420$ °С, $T_{\text{дестр}} = 440$ °С. Стоек к сильным кислотам, щелочам, термогидролизу. Горюч, гидрофобен. Растворяется в кетонах, хлорированных углеводородах и диметилформамиде. Применяется в производстве пленок [2]. Используется в ЭФВ-процессе для получения термостойких волокнистых фильтрующих материалов ФП [3].

В данной работе для приготовления растворов использовались следующие растворители марки ХЧ: 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), циклогексанон (ЦГН), *N,N'*-диметилформамид (ДМФА).

В исследовании получения нановолокнистых материалов использовались следующие системы полимер – растворитель: полидифениленфталид в циклогексаноне; полидифениленфталид в смеси циклогексанона и 1,2-дихлорэтана в масс. соотношении 20/80, 80/20; полидифениленфталид в *N,N'*-диметилформамиде; полидифениленфталид в смеси циклогексанона и *N,N'*-диметилформамида в масс. соотношении 20/80, 50/50, 80/20.

На вискозиметре Хепплера была измерена вязкость концентрированных (от 8 до 20 масс. %) растворов полидифениленфталида в дихлорэтано, циклогексаноне, диметилформамиде и в смесях данных растворителей.

Определение электропроводности прядильного раствора проводилось на измерителе иммитанса Е7-15. В качестве электролитиче-

ческой добавки (т.е. вещества повышающего электропроводность прядильного раствора) использовался тетра-н-бутиламмониййодид $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NJ}]$.

Измерение диаметра получаемых волокон проводилось:

- для волокон диаметром более 1 мкм методом оптической микроскопии (МБИ-6)
- для волокон диаметром менее 1 мкм методом атомно-силовой микроскопии (сканирующий зондовый микроскоп «ФентоСкан»; сканирование проводилось в атомно-силовой моде) и методом сканирующей электронной микроскопии (ТМ-1000).

Согласно методике определения среднего диаметра волокон для каждого образца волокон проводилось не менее 100 измерений. Средний диаметр округлялся до десятых долей микрометра. Волокна считали однородными, если они не имели внешних дефектов и неоднородностей (например, т.н. «бусинок-на-нитке» [4]).

Свойства систем полимер-растворитель и параметры процесса электроформования

Раствор полимера заданной концентрации помещался в однокапиллярную ячейку, к которой подводилось напряжение. Напряжение регулировалось от 10 до 50 кВ. Вытекающий из капилляра раствор, вытягивался в электростатическом поле в жидкую нить. Расход регулировался подачей давления на раствор. Жидкая нить, утоньшаяся и отверждаясь, дрейфовала к осадительному электроду, находящемуся на заданном расстоянии от конца капилляра. В качестве осадительного электрода использовался

заземленный металлический барабан. Схема установки аналогична используемой в работе [5] и является уменьшенной моделью опытной установки. При исследовании зависимости диаметра волокна от вязкости и от объемного расхода раствора в эксперименте электропроводность раствора и напряженность электростатического поля поддерживались постоянными. Напряженность поля регулировалась изменением расстояния между осадительным электродом и капилляром и изменением подаваемого на капилляр напряжения.

В табл. 1 представлены диапазоны вязкостей, диапазоны объемных расходов раствора и электропроводности при которых исследовалось получение ультратонких волокон из растворов полидифениленфталида в указанных растворителях или смесях растворителей. Напряженность электростатического поля для всех исследуемых систем 2.0 кВ/см.

Для раствора ПДФ в смеси растворителей ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %) при постоянных вязкости (1.7 Пз), объемном расходе (0.005 см³/мин) и напряженности электростатического поля (1.5 кВ/см) изменяли электропроводность раствора. К раствору с начальной электропроводностью $1.3 \cdot 10^{-3}$ См/м добавили 100 мг электролита на 100 г раствора, при этом электропроводность составила $7.2 \cdot 10^{-3}$ См/м. Добавили ещё 100 мг на 100 г раствора, при этом электропроводность составила $1.7 \cdot 10^{-2}$ См/м. Затем добавили ещё 400 мг электролита на 100 г раствора, при этом электропроводность достигла $4.0 \cdot 10^{-2}$ См/м.

Таблица 1. Свойства систем полимер-растворитель и параметры ЭФВ-процесса.

Растворитель или смесь растворителей	Диапазон вязкостей, Пз	Диапазон объемных расходов, см ³ /мин	Электропроводность, См/м
ДХЭ/ЦГН (80/20 масс. %)	0.3 - 2.5	0.035 - 0.095	$1.5 \cdot 10^{-3}$
ДХЭ/ЦГН (20/80 масс. %)	0.5 - 3.0	0.010 - 0.075	$2.5 \cdot 10^{-3}$
ЦГН	0.5 - 3.0	0.010 - 0.075	$2.5 \cdot 10^{-3}$
ДМФА	0.3 - 1.4	0.005 - 0.120	$3.2 \cdot 10^{-3}$
ЦГН/ДМФА (80/20 масс. %)	1.2 - 2.2	0.010 - 0.050	$2.5 \cdot 10^{-3}$
ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %)	0.3 - 1.4	0.010 - 0.090	$2.5 \cdot 10^{-3}$
ЦГН/ДМФА (20/80 масс. %)	1.0 - 2.0	0.010 - 0.050	$2.5 \cdot 10^{-3}$

Дальнейшее увеличение концентрации электролита практически не приводило к повышению электропроводности (например, добавка 1200 мг на 100 г к раствору с электропроводностью $4.0 \cdot 10^{-2}$ См/м привела к увеличению электропроводности до $4.8 \cdot 10^{-2}$ См/м). Из растворов с данными электропроводностями способом электроформования

были получены волокна и измерен их диаметр.

Для раствора ПДФ в смеси растворителей ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %) при постоянных вязкости (1.7 Пз), объемном расходе (0.005 см³/мин) и электропроводности ($7.2 \cdot 10^{-3}$ См/м) изменяли напряженность электростатического поля. Расстояние между капилляром и заземленным барабаном

20 см. Посредством изменения напряжения от 20 кВ до 50 кВ с шагом 10 кВ изменяли напряженность электростатического поля от 1 кВ/см до 2.5 кВ/см, соответственно. При данных напряженностях поля был проведен процесс электроформования и были измерены диаметры полученных волокон.

Обсуждение результатов

Построены кривые зависимости вязкости от массовой концентрации для растворов полидифениленфталаида в дихлорэтано, циклогексаноне, диметилформамиде и в смесях данных растворителей (рис. 1).

С позиций технологического качества

растворителей более хорошим считается тот растворитель, раствор которого имеет меньшую вязкость при одинаковой концентрации полимера [6]. Результаты исследования зависимости вязкости растворов полимера от их концентрации позволяют сделать вывод о технологическом качестве исследуемых растворителей. Из графика видно, что лучшим по технологическому качеству из исследованных растворителей и смесей растворителей для полидифениленфталаида будет *N,N'*-диметилформамид; технологическое качество будет уменьшаться при переходе от *N,N'*-диметилформамида к 1,2-дихлорэтано.

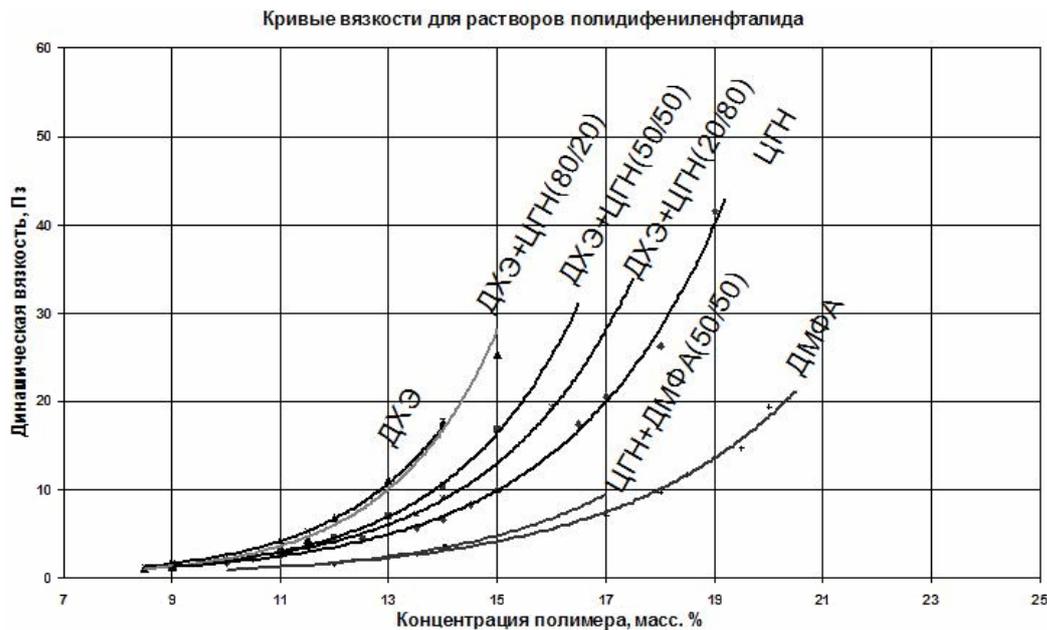


Рис. 1. Зависимость вязкости раствора от концентрации полимера в различных растворителях и смесях растворителей.

Для исследуемых систем полимер-растворитель с помощью программы Table Curve 3D v4.0 были построены поверхности, описывающие влияние вязкости раствора и его объемного расхода на диаметр получаемых волокон при постоянной электропроводности раствора и напряженности поля.

В табл. 2 приведены минимальные сред-

ние диаметры однородных волокон, полученных из указанных систем полимер-растворитель и «пороговое» значение вязкости, ниже которой нарушается однородность волокон.

Для всех исследованных растворов с ростом вязкости диаметр волокон возрастал. С увеличением объемного расхода диаметр волокон также возрастал.

Таблица 2. Минимальный диаметр волокон.

Система полимер-растворитель	Минимальный диаметр волокон, мкм	«Пороговая» величина вязкости, Пз
ПДФ-ДХЭ/ЦГН (80/20 масс. %)	0.6	0.3
ПДФ-ДХЭ/ЦГН (20/80 масс. %)	0.5	0.5
ПДФ-ЦГН	0.4	0.5
ПДФ-ДМФА	0.3	0.3
ПДФ-ЦГН/ДМФА (80/20 масс. %)	0.4	0.5
ПДФ-ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %)	0.3	0.5
ПДФ-ЦГН/ДМФА (20/80 масс. %)	0.3	0.5

Важно отметить, что при уменьшении вязкости раствора ниже определенного значения (различного для разных систем) однородность

волокон нарушалась, увеличивалась их дефектность, появлялись капли и обрывки волокон, т.е. процесс электроформования волокон

переходил в конкурирующий процесс электрораспыления жидкости. Построенные поверхности позволяют прогнозировать диаметр волокон для конкретной системы при задан-

ных свойствах раствора и параметров процесса электроформования. Пример поверхности для системы ПДФ - ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %) представлен на рис. 2.

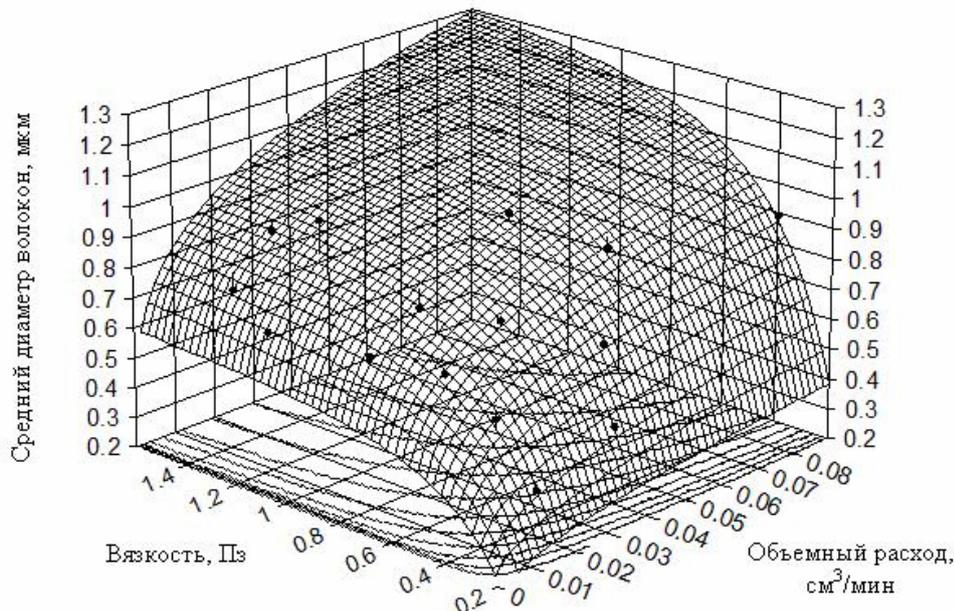


Рис. 2. Влияние вязкости раствора и объемного расхода на диаметр волокон для системы полидифенилфталид – циклогексанон(50)/N,N'-диметилформамид(50).

Системы ПДФ в ДМФА, ПДФ в ЦГН/ДМФА (20/80 масс. %) и ПДФ в ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %) позволяли получить ультратонкие волокна диаметром до 0.3 мкм. Но процесс электроформования для систем ПДФ в ДМФА и ПДФ в ЦГН/ДМФА (20/80 масс. %) сильно зависел от относительной влажности воздуха в камере установки ЭФВ и при влажности более 60% проходил нестабильно, поэтому в качестве системы для получения минимальных по

диаметру ультратонких волокон был выбран раствор ПДФ в ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %), т.к. процесс электроформования для данной системы не реагирует на повышение относительной влажности воздуха.

Фотографии атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии образцов волокон, полученных электроформованием системы ПДФ в ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %), представлены на рис. 3 и 4, соответственно.

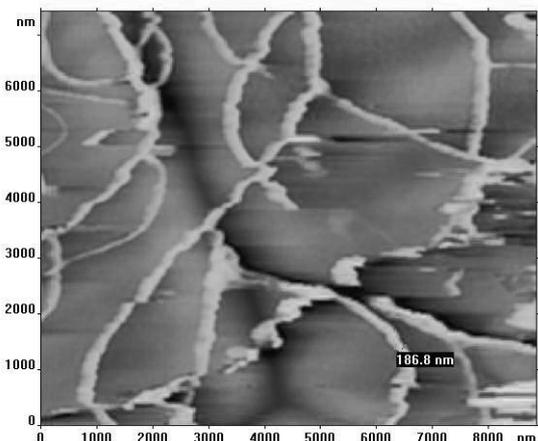


Рис. 3. Атомно-силовая микроскопия волокон (сканирующий зондовый микроскоп ФентоСкан; сканирование проводилось в атомно-силовой моде).

Для системы ПДФ в ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %) было исследовано влияние электропроводности на диаметр волокон. Из графика

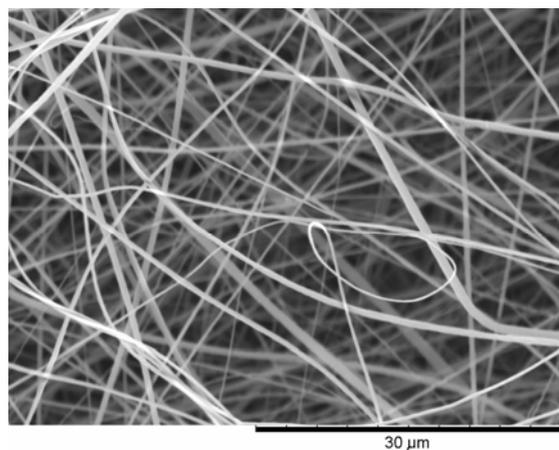


Рис. 4. Сканирующая электронная микроскопия волокон (сканирующий электронный микроскоп ТМ-1000).

(рис. 5) видно, что с увеличением электропроводности диаметр волокон уменьшается с 0.7 мкм для раствора с электропроводностью

$1.3 \cdot 10^{-3}$ См/м до 0.5 мкм для раствора с электропроводностью $4.0 \cdot 10^{-2}$ См/м.

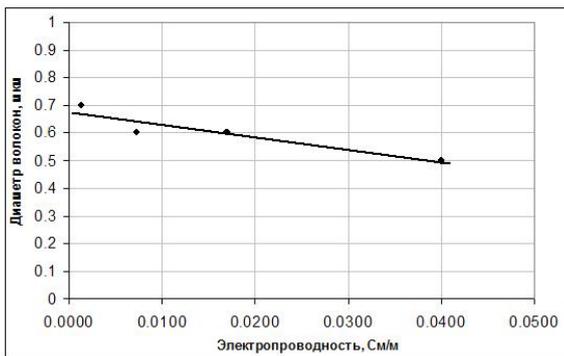


Рис. 5. Зависимость диаметра волокна от электропроводности раствора для системы полидифениленфталаид – циклогексанон(50)/*N,N'*-диметилформамид(50).

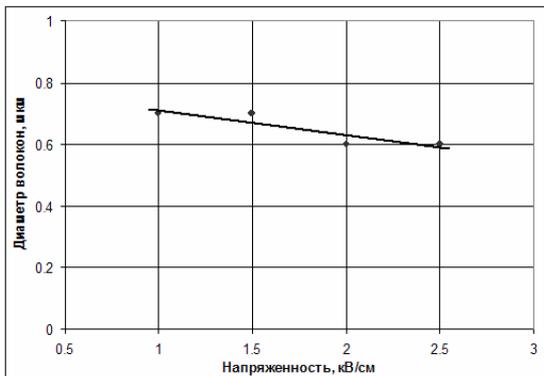


Рис. 6. Зависимость диаметра волокна от напряженности поля для системы полидифениленфталаид – циклогексанон(50)/*N,N'*-диметилформамид(50).

Далее для данной системы исследовалось влияние напряженности поля между электродами на диаметр получаемых волокон.

Как видно из графика (рис. 6) с увеличением напряженности поля диаметр волокон уменьшается с 0.7 мкм при напряженности электростатического поля 1 кВ/см до 0.6 мкм при напряженности 2.5 кВ/см.

Исследования термостойкости, проведенные в ВИАМ, показали что волокнистый материал из полидифениленфталаида выдерживает действие температуры до 300°C в течении 500 часов.

Таким образом, на основе системы полидифениленфталаид – циклогексанон(50)/*N,N'*-диметилформамид(50) возможно получение термостойкого волокнистого фильтрующего материала.

Выводы

1. Исследованы зависимости вязкости от концентрации для исследуемых в работе систем и показано, что лучшим по технологическому качеству растворителем для полидифениленфталаида является *N,N'*-диметилформамид.

2. Исследовано влияние вязкости и объемного расхода при постоянной электропроводности раствора и напряженности электростатического поля на диаметр волокон. По результатам исследований построены поверхности, позволяющие прогнозировать диаметр волокон для выбранной системы полимер-растворитель при указанных свойствах раствора и параметрах процесса электроформования.

3. Определены оптимальные параметры системы полимер-растворитель, позволяющие получить однородные бездефектные волокна минимального диаметра.

4. Проведенные исследования зависимости диаметра волокон от электропроводности раствора и напряженности электростатического поля для этой системы показали незначительное (по сравнению с влиянием вязкости и объемного расхода) влияние этих параметров на конечный диаметр волокна.

5. Результаты исследований позволяют заключить, что, используя разработанную систему, возможно получить термостойкий волокнистый фильтрующий материал.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов, Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Ю. Н. Филатов. – М. : Нефть и Газ, 1997. – 297 с.
2. Салазкин, С. Н. Ароматические полимеры на основе псевдохлорангидридов / С. Н. Салазкин // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т. 46, № 7 – С. 1244–1269.
3. Якушкин, М. С. Разработка термо-хемостойкого волокнистого фильтрующего материала ФПАД и исследование его свойств : дис... канд. тех. наук : 05.17.15 / Якушкин Михаил Сергеевич. – М., 1983. – 176 с.
4. Jian, H. Yu. The role of elasticity in the formation of electrospun fibers / H. Yu. Jian, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge // Polymer. – 2006. – № 47 – P. 4789–4797.
5. Гуляев, А. И. Исследование электроформованного волокнистого материала из полисульфона / А. И. Гуляев, Ю. Н. Филатов, А. К. Будька // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 3 – С. 23–30.
6. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Научный мир, 2007. – 576 с. – ISBN 978-586-176-437-8.