

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФОРМОВАННОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА

*А.И. Гуляев, Ю.Н. Филатов, *А.К. Будыка*

Разработаны системы полимер-растворитель для получения электроформованных микро- и нановолокнистых материалов из полисульфона. Волокнистые материалы выдерживали длительное воздействие температуры до 150 °С при сохранении высокой эффективности фильтрации.

При возникновении аварийных ситуаций на атомных станциях возможен выброс горячего воздуха с радиоактивными высокодисперсными аэрозолями. По «Правилам устройства и эксплуатации систем вентиляции, важных для безопасности атомных станций» НП-036-02 Госатомнадзора РФ аэрозольные защитные фильтры должны выдерживать температуру до 150°С в присутствии паров воды и иметь эффективность фильтрации по наиболее проникающим частицам (0.34 мкм) не ниже 99.95% [1]. Поэтому разработка высокоэффективных термостойких аэрозольных фильтров является актуальной задачей.

Среди известных промышленных методов получения полимерных волокон и волокнистых структур на их основе электроформование нетканых волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) занимает особое место, отличаясь аппаратурной простотой и разнообразием получаемой продукции. По типу технологического процесса, ЭФВ-процесс относится к «сухому» способу формирования химических волокон, в котором деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляется электрическими силами.

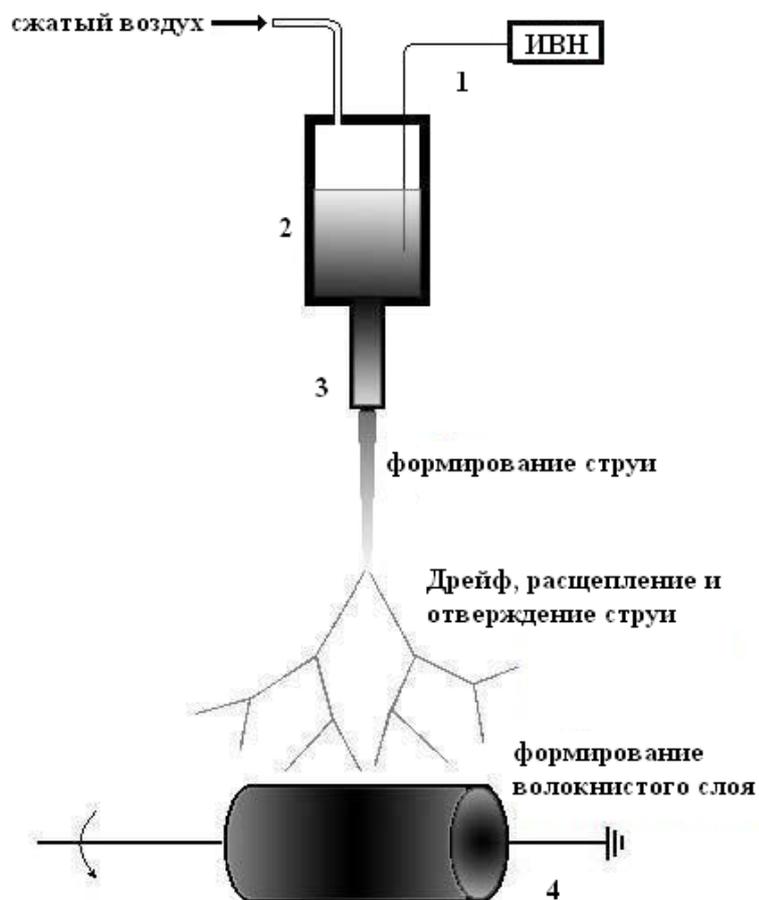
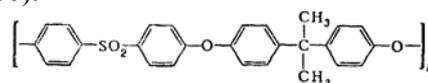


Рис. 1. Схема установки для осуществление процесса ЭФВ: 1 – источник высокого напряжения, 2 – емкость с рабочей жидкостью, 3 – капиллярное дозирующее сопло, 4 – осадительный электрод.

На рис. 1 изображена принципиальная схема процесса ЭФВ. На первой стадии прядильный раствор, к которому подведен высоковольтный потенциал, вытекает через сопло и образует вдоль электрического поля непрерывную утончающуюся струю. Вторая стадия включает несколько одновременно протекающих процессов. Струя отклоняется от флуктуирующего под действием межэлектродного пространственного заряда направления поля, разворачивается поперек и тормозится возрастающей при этом силой сопротивления, образуя расширяющееся облако, заполненное извивающейся и одновременно расщепляющейся жидкой нитью. Облако дрейфует во внешнем поле к осадительному электроду, а жидкая нить в нем превращается в твердое волокно. Третья стадия – образование на поверхности осадительного электрода слоя заряженных волокон [2].

Диаметр полученного в процессе ЭФВ волокна для конкретной системы полимер-растворитель определяется вязкостью и электропроводностью раствора, его объемным расходом, а также напряжением, подаваемым на капилляр (или напряженностью электростатического поля) [2].

Объектом исследования по электроформованию аэрозольных фильтрующих материалов с высокими термостабильными свойствами стал полисульфон (марка Udel-1700).



меньшую вязкость при одинаковой концентрации полимера. Из графика видно, что лучшим растворителем для полисульфона будет метилхлорид. И далее в ряду

исследуемых растворителей (Хф → ДМАА → ДМФА → ЦГН → ДХЭ) технологическое качество будет падать при переходе от хлороформа к дихлорэтану.

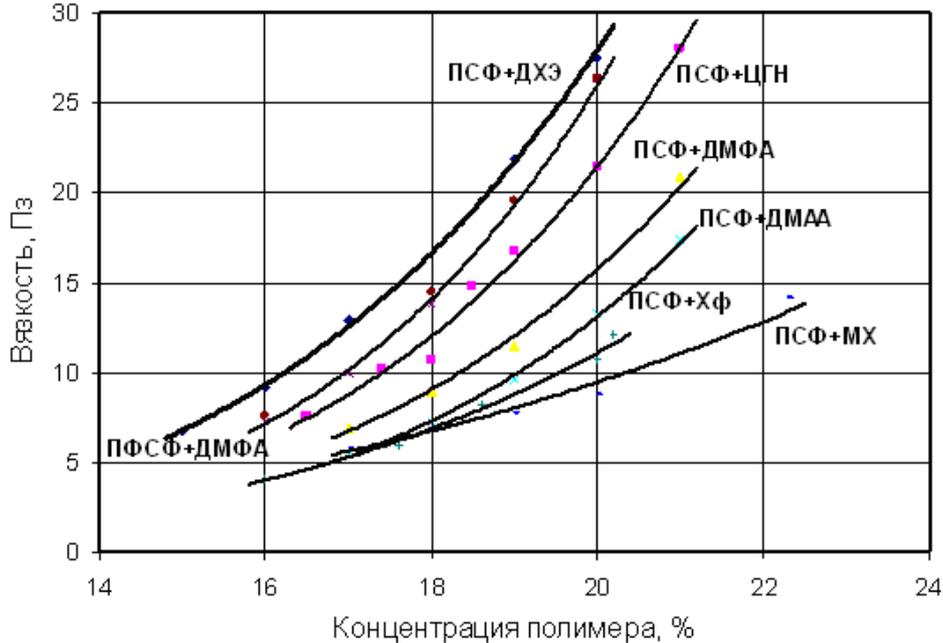


Рис. 2. Зависимость вязкости раствора от концентрации полимера в различных растворителях.

Для получения прядильных растворов в качестве растворителей были выбраны циклогексанон и дихлорэтан, несмотря на то, что по технологическому качеству они уступают всем другим исследуемым растворам. Хлороформ и метилхлорид не подходят ввиду невысоких температур кипения данных растворителей (61.1 °С и 40.1 °С соответственно, что всего лишь на несколько десятков градусов превышает комнатную температуру, при которой обычно проводится процесс ЭФВ). Это создает определенные трудности при проведении процесса

электроформования волокон, т.к. происходит засыхание раствора полимера, что ведет к невозможности осуществления стабильного процесса. Диметилацетамид имеет низкую диэлектрическую проницаемость, в виду чего первая стадия ЭФВ-процесса проходит нестабильно. Диметилформамид гигроскопичен, поэтому при высокой влажности окружающего воздуха в процессе ЭФВ возможно высаживание полимера вследствие захвата влаги диметилформамидом, содержащимся в прядильном растворе.

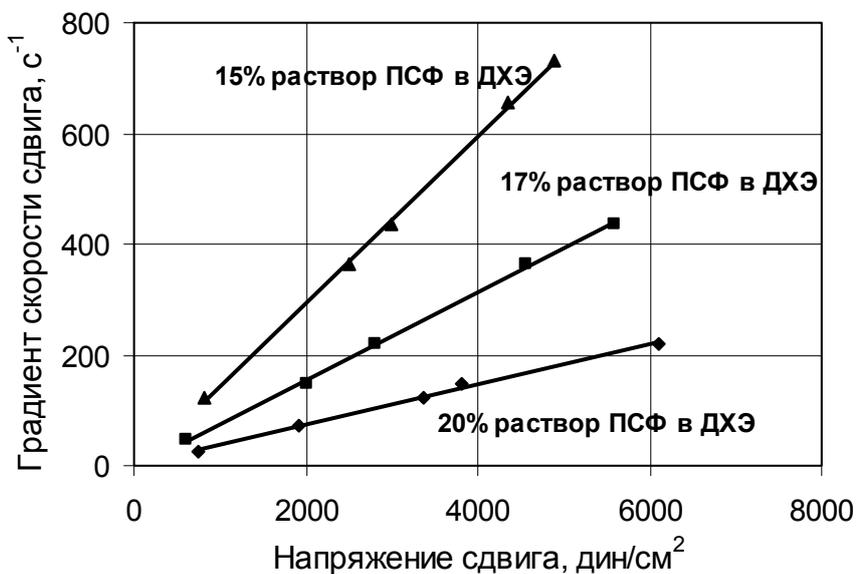


Рис. 3. Кривые течения для системы полисульфон – дихлорэтан.

Целью данного исследования являлось определение поведения выбранных систем полимер – растворитель в условиях действия сдвиговых деформаций. Так как процесс электроформования волокон идет при больших значениях сдвиговой деформации, было необходимо установить, остается ли вязкость системы полимер – растворитель в этих условиях постоянной величиной (т.е. раствор полимера ведет себя как ньютоновская жидкость) или же наблюдается отклонение от закона Ньютона.

На графике (рис. 3) представлена зависимость напряжения сдвига от градиента скорости для системы полисульфон – дихлорэтан для трех различных значений вязкости раствора полимера. Как видно из

графика аномалии вязкости в данном диапазоне градиентов скорости и напряжений сдвига не наблюдается при данных значениях вязкости системы. Следует отметить, что с увеличением вязкости раствора полимера при одинаковых значениях градиента скорости напряжение сдвига заметно увеличивается. Значение вязкости системы полимер – растворитель соответствует значению угла наклона кривых.

На следующем графике (рис. 4) представлена зависимость напряжения сдвига от градиента скорости для системы полисульфон – циклогексанон. И в этом случае раствор полимера также ведет себя как ньютоновская жидкость в данном диапазоне градиентов скорости и напряжений сдвига при данных значениях вязкости.

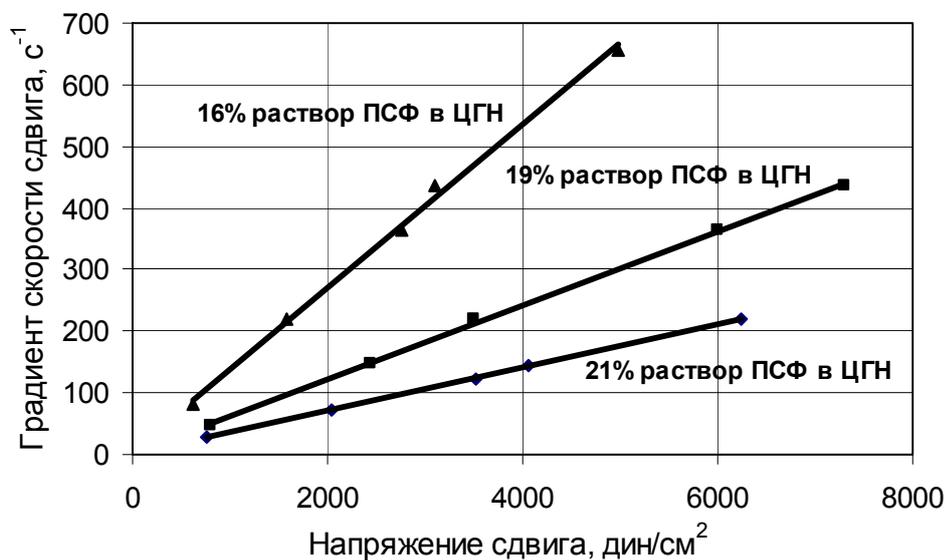


Рис. 4. Кривые течения для системы полисульфон - циклогексанон.

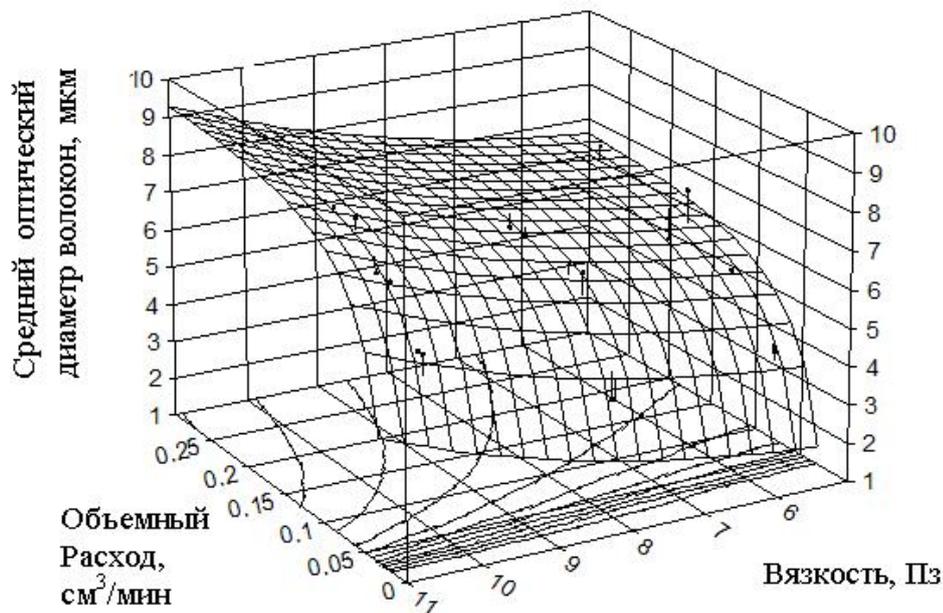


Рис. 5. Влияние вязкости раствора и объемного расхода на диаметр волокон для системы полисульфон – 1,2-дихлорэтан.

Прядильная система полисульфон-1,2 дихлорэтан

На рис. 5 представлены влияние вязкости раствора и его объемного расхода на диаметр получаемых волокон при постоянной электро-проводности раствора и напряженности поля. Вязкость менялась в диапазоне от 5.4 до 10.3 Пз; объемный расход менялся в диапазоне от 0.05 до 0.25 см³/минуту. При этом электропро-водность раствора составляла $8.8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, напряженность электростатического поля 2.5 кВ/см. В этом диапазоне параметров диаметр полученных волокон менялся от 3 мкм до 9 мкм. С ростом вязкости диаметр волокон возрастает. С увеличением объемного расхода диаметр волокон также возрастает. Оптическая микроскопия волокон показана на рис. 6. Также было исследовано влияние электропроводности на диаметр волокон. Из графика (рис. 7) видно, что с увеличением электропроводности диаметр волокон уменьшается. Причем для более вязкого раствора влияние электропроводности сказывается в большей степени. Далее исследовалось влияние напряженности поля

между электродами на диаметр получаемых волокон. В эксперименте вязкость и электропроводность раствора, и его объемный расход поддерживались постоянными.

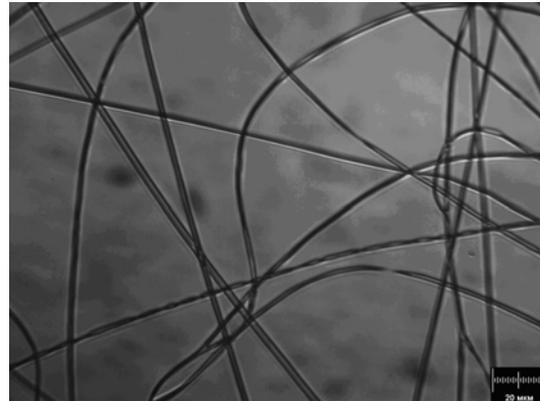


Рис. 6. Оптическая микроскопия микроволокон.

Напряженность поля меняли посредством изменения напряжения подаваемого на капилляр, а также с помощью изменения расстояния между электродами. Как видно из графика (рис. 8) с увеличением напряженности поля диаметр волокон несколько уменьшается.

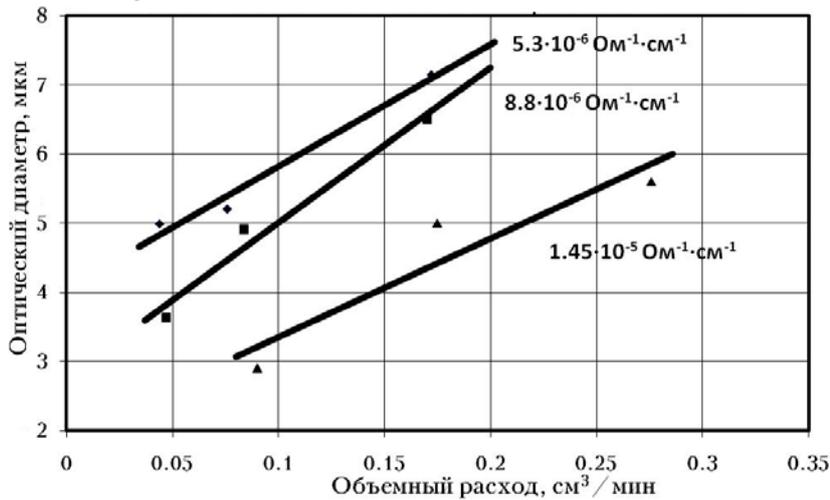


Рис.7. Зависимость диаметра волокон от объемного расхода при различных электропроводностях для системы полисульфон – дихлорэтан при вязкости 7.7 Пз.

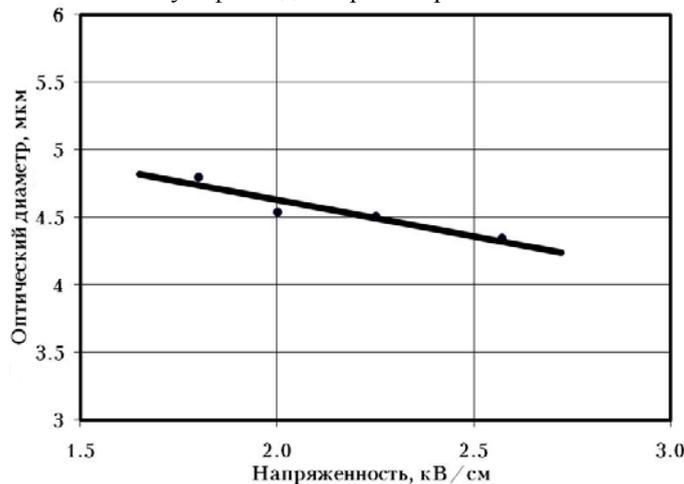


Рис.8. Зависимость диаметра волокна от напряженности поля.

Прядильная система полисульфон-циклогексанон

На рис. 9 представлены влияние вязкости раствора и его объемного расхода на диаметр получаемых волокон при постоянной электропроводности раствора и напряженности поля. Вязкость прядильного раствора менялась в диапазоне от 7.6 Пз до 28.0 Пз. Электропроводность раствора полимера поддерживалась на уровне $2.0 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Напряженность поля поддерживалась на

уровне 2.5 кВ/см. Объемный расход изменяли от 0.01 до 0.12 $\text{см}^3/\text{мин}$. Диаметр получаемых волокон менялся от 1.1 мкм до 0.4 мкм. При увеличении вязкости раствора диаметр волокон возрастает. При увеличении объемного расхода средний диаметр также возрастает.

В табл. 2 представлены данные по прочности полученных волокнистых фильтрующих материалов до и после термообработки.

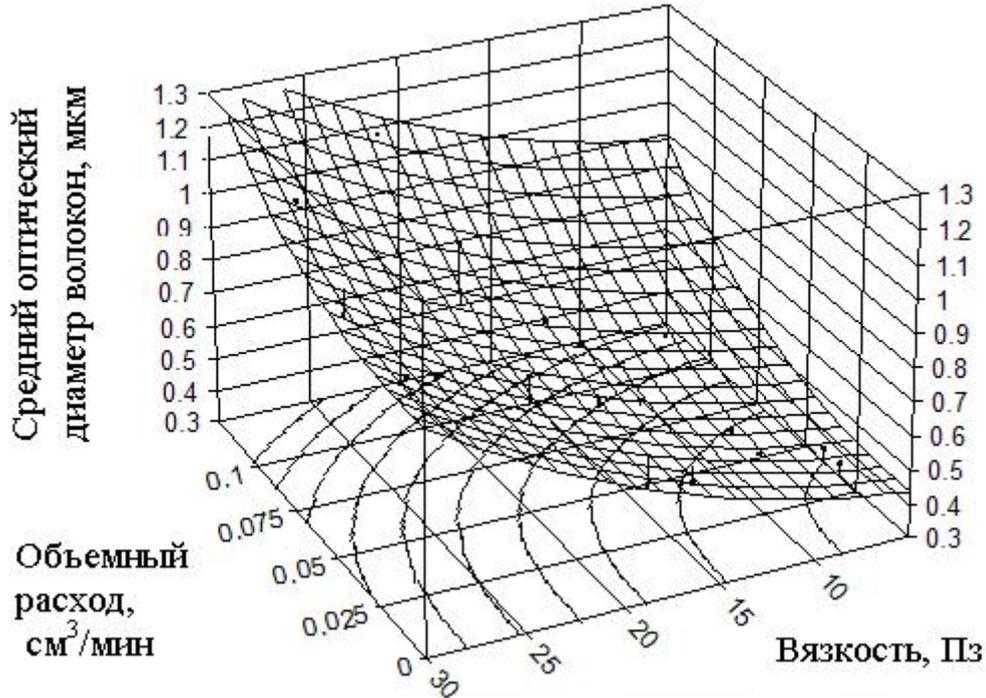


Рис. 9. Влияние вязкости раствора и объемного расхода на диаметр волокон для системы полисульфон – циклогексанон.

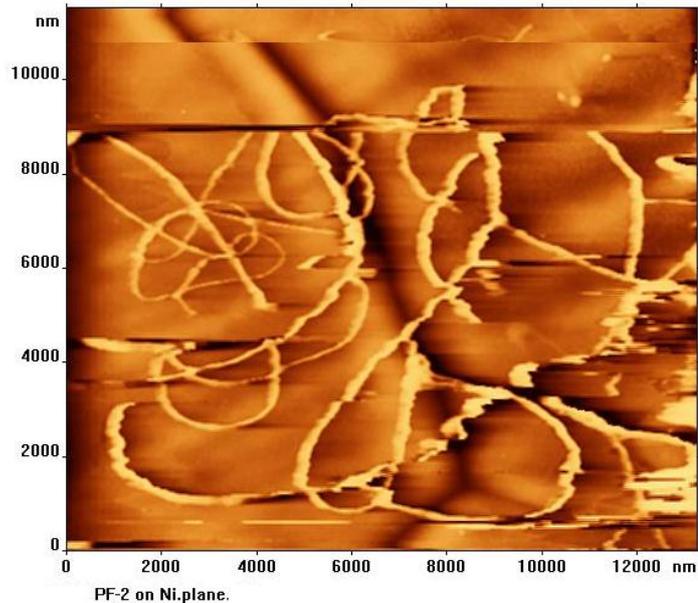


Рис. 10. Атомно-силовая микроскопия нановолокон (сканирующий зондовый микроскоп ФентоСкан; сканирование проводилось в атомно-силовой моде).

Таблица 2. Прочность волокнистых материалов из полисульфона.

Диаметр волокон	Температурное воздействие	Разрывная длина, м
7 мкм	-	340
	140 °С в течении 10 часов	520
	150 °С в течении 10 часов	890
4 мкм	-	410
	140 °С в течении 10 часов	710
	150 °С в течении 10 часов	1320
0.4 мкм	-	350
	140 °С в течении 10 часов	440
	150 °С в течении 10 часов	480

Меньшую прочность материала, состоящего из волокон диаметром 7 мкм по сравнению с прочностью материала состоящего из волокон диаметром 4 мкм можно объяснить тем, что при увеличении диаметра волокон прочность нетканого материала уменьшается из-за уменьшения плотности упаковки волокон слоя (при этом облегчается его «растаскивание»). Для материала состоящего из нановолокон (0.4 мкм) во всех случаях был отмечен разрыв без «растаскивания» при этом для материалов, подвергшихся тепловой обработке, прочность и относительное удлинение выше, чем для материала, не подвергшегося тепловой обработке. Увеличение прочности волокнистого материала при повышении температуры объясняется увеличением «проклеинности» в местах пересечения волокон.

Оценку эффективности улавливания

аэрозолей полученного волокнистого материала в сравнении со стекловолокнистыми фильтрующими материалами проводилось по коэффициенту фильтрующего действия (КФД):

$$KФД = -\frac{\log K}{\Delta p}$$

где К – коэффициент проскока; Δp – перепад давления

Показатель КФД не зависит от толщины фильтра и характеризует его способность к улавливанию аэрозолей. Чем выше величина КФД, тем лучше фильтр. Иначе говоря, тем меньшей толщины фильтрующий слой необходим для обеспечения заданной эффективности улавливания [4].

Коэффициент фильтрующего действия уменьшается с увеличением диаметра волокон по частицам атмосферного аэрозоля, что согласуется с теорией фильтрации (рис. 11) [4].

Таблица 3. Сравнительные характеристики фильтрующих и механических свойств фильтрующих стекловолокнистых материалов и материала из полисульфона, которые возможно применять для аэрозольных защитных фильтров на атомных станциях.

Материал и производитель	Сопротивление, Па	Коэффициент проскока, %	Разрывная длина, м	Удлинение, %	Коэфф. фильтрующего действия мм.вод.ст ⁻¹
СВМ, Hollingsworth	55.0	0.0022	547.0	3.3	0.85
СВМ, Красное село	34.0	1.16	452.0	4.7	0.57
МВЭФ-3, г.Волжск	53.0	0.10	>634.0	2.7	0.57
ФПСФ из полисульфона	36.0	<0.001	260.0	50	1.2

Выводы:

1. Разработаны системы полимер – растворитель для создания способом электроформования фильтрующих волокнистых материалов для высокоэффективных термостойких аэрозольных фильтров.

2. Исследованы реологические свойства прядильных растворов полисульфона на основе различных растворителей (дихлорэтан, циклогексанон, N,N'-диметилформамид и др.) и проведен анализ технологического качества исследованных

растворителей.

3. Исследовано влияние параметров процесса электроформования волокон и характеристик прядильного раствора на диаметр полученных волокон. Установлено, что с увеличением вязкости прядильного раствора или с увеличением его объемного расхода диаметр волокон увеличивается, с увеличением электропроводности прядильного раствора или с увеличением напряженности поля диаметр волокон уменьшается.

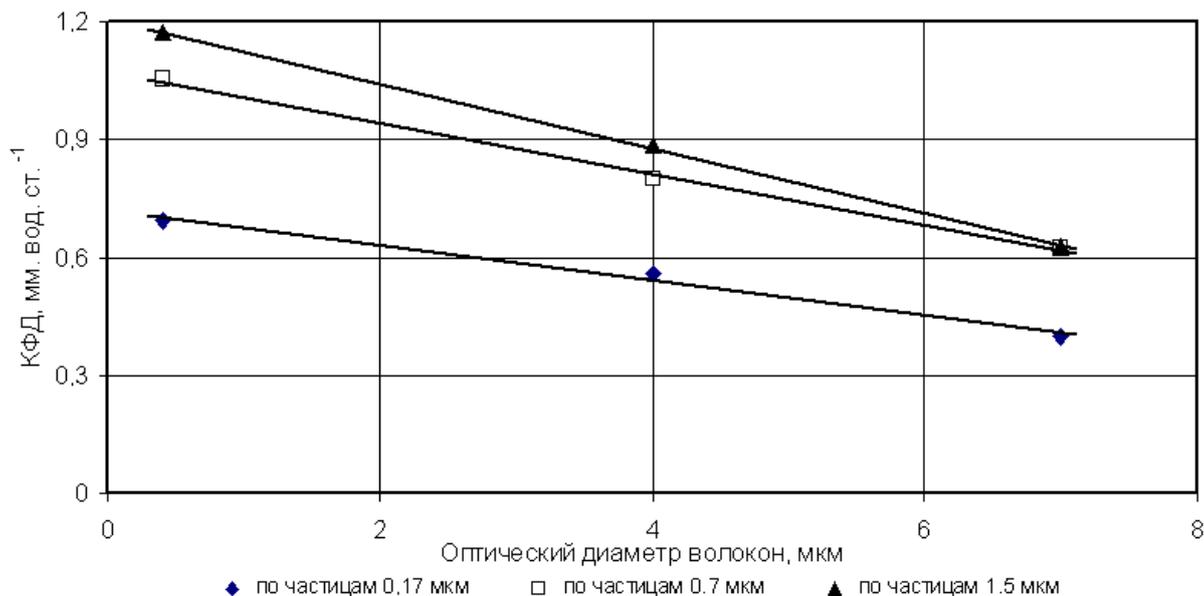


Рис. 11. Зависимость коэффициента фильтрующего действия от диаметра волокон для материалов, выдержанных в течение 10 часов при 150 °С.

4. Исследованы физико-механические свойства волокнистых фильтрующих материалов, полученных из прядильных растворов полисульфона методом ЭФВ. Показано влияние температуры на такие физико-механические характеристики, как разрывная длина, относительное удлинение для материалов, состоящих из волокон различного диаметра (0,4 мкм; 4 мкм; 7 мкм). Установлено, что разрывная длина увеличивается после выдержки материалов при

высокой температуре, в то время как относительное удлинение уменьшается.

5. Исследованы фильтрующие свойства стекловолоконных материалов и материалов, состоящих из волокон полисульфона различного диаметра (0,4 мкм; 4 мкм; 7 мкм). Показано, что новый фильтрующий материал из полисульфона значительно превосходит стекловолоконные материалы по коэффициенту фильтрующего действия (табл. 3)..

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов, Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Ю. Н. Филатов. – М. : Нефть и Газ, 1997. – 297 с.
2. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Химия, 1978. – 544 с.
3. Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова / П. И. Басманов, В. Н. Кириченко, Ю. Н. Филатов, Ю. Л. Юров. – М. : Наука, 2003. – 270 с.
4. Пат. 2270714 РФ, МПК ВО 1D 39/16. Фильтрующий материал, фильтр для очистки газов от аэрозолей и способ получения фильтрующего материала. / Ю. Н. Филатов, А. К. Будыка, Л. А. Ломазова. – № 2004126774/15; заявлено 07.09.04; опубл. 27.02.06, Бюл. № 6.
5. Filatov, Yu. N. Electrospinning of micro- and nanofibers and their application in filtration and separation processes / Yu. N. Filatov, A. K. Budyka, V. N. Kirichenko. – N. Y. : Begell House Publ., 2007. – 488 p.