

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 678.743.22:678.027.968

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ
СОПОЛИМЕРНОГО ПОЛИАМИДА-6/66
В СПИРТОВОДНОЙ СМЕСИ****Н.А. Груздев, аспирант, И.Ю. Филатов, научный сотрудник
Ю.Н. Филатов, руководитель НТЦ аэрозолей***Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
Москва, 105064 Россия
e-mail: gruzdev@yandex.ru*

В работе исследован процесс электроформования спиртоводных растворов сополимерного полиамида-6/66 и изучена структура получаемых волокнистых материалов.
Ключевые слова: фильтрующий материал, электроформование, сополимерный полиамид-6/66.

Создание нетканых полимерных материалов, получаемых из растворов, является одним из перспективных направлений развития современной технологии переработки полимеров. Основными направлениями применения растворов полимеров в промышленности являются получение различного рода волокон, нетканых волокнистых материалов, адгезионных и лакокрасочных композиций, герметизирующих и армирующих материалов.

Среди других методов получения нетканых волокнистых материалов из раствора метод электроформования выделяется сочетанием высокой эффективности, аппаратурной простоты, относительно низкой затратности и высокой гибкости, позволяющей получать волокнистые материалы с широким диапазоном свойств и размеров единичного волокна – от микро- до нановолокон [1]. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ) является сухим бесфильтрерным 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. Формование в ЭФВ-процессе ведется из раствора, что способствует гашению капиллярных волн в образующихся заряженных жидких нитях, их устойчивости и способности отверждаться при испарении растворителя в ультратонкие волокна.

Традиционно установка для электроформования включает в себя металлический капилляр, соединенный с источником высоковольтного напряжения, и приемный электрод (металлическая пластина или барабан), как правило, заземленный. Принцип метода заключается в том, что под действием источника высокого напряжения, заряженный отрицательно раствор полимера, находящийся в емкости под давлением, продавливается через капилляр в виде жидкой струи, которая в электростатическом поле вытягивается в волокно и оседает на заземленной пластине, формируя нетканый

материал волокнистой структуры. Во время дрейфа жидкой струи раствора полимера от капилляра до пластины происходит уменьшение ее диаметра, испарение растворителя и непосредственно формирование волокна [2].

Материалы, получаемые методом электроформования, широко востребованы в промышленности для высокоэффективной очистки воздуха и газов от аэрозолей – мельчайших взвешенных твердых и жидких частиц. Они себя хорошо зарекомендовали в производстве средств индивидуальной защиты органов дыхания, например, респираторов. Одним из наиболее перспективных и актуальных направлений их использования в настоящее время являются изделия медицинского назначения, что подразумевает использование нетоксичных и безопасных с точки зрения экологии полимеров и растворителей [3].

Перспективным с точки зрения создания волокнистых фильтров полимером является полиамидный сополимер ПА-6/66 (продукт поликонденсации капролактама и гексаметилендиаминадипата). Этот сополимер выгодно отличается от индивидуальных полиамидов тем, что ввиду особенностей молекулярного строения он способен растворяться в этаноле и спиртоводной смеси, что позволяет исключить использование в процессе получения нетканого волокнистого материала высокотоксичных кислот (в частности, муравьиной) и в перспективе – использовать материал для медицинских целей. При этом полимер обладает рядом характерных для класса полиамидов свойств – хорошими физико-механическими показателями, устойчивостью к действию углеводов и различных растворителей, технологичностью и относительной доступностью.

В настоящее время процесс электроформования растворов ПА-6/66 достаточно мало изучен (имеется лишь считанное число работ в РФ и за рубежом), отдельные работы посвящены формированию из спиртоводных растворов и муравьиной кислоты [4–7].

В работе [4] изучен процесс электроформования ПА-6/66 из 25% раствора в

муравьиной кислоте. Исследовано влияние расстояния между электродами (4–12 см) на морфологию и свойства волокнистого слоя при различных скоростях вращения приемного барабана. Также исследована степень кристалличности получаемых волокон. Получены волокнистые материалы со средним диаметром 218–260 нм, установлено, что последующая вытяжка несколько улучшает механические свойства волокон, повышая степень кристалличности материала с 42 до 50%.

В работе [5] представлены результаты оптимизации технологического процесса электроформования ПА-6/66 из раствора в муравьиной кислоте и исследования свойств полученных нетканых материалов. Для данного процесса определено оптимальное с точки зрения свойств волокнистого материала расстояние между электродами 9 см, напряжение 13 кВ и скорость вращения барабана 100 об./мин.

В работе [6] исследован процесс электроформования раствора тройного сополимера ПА-6/66/1010 в 2,2,2-трифторэтанол. Устойчивый процесс наблюдается для растворов концентрацией 6–14%, при расстоянии между электродами 6–18 см получены волокна диаметром 150–600 нм. Помимо этого, в работе также изучены свойства пленок сополимера.

В работе [7] рассмотрен процесс электроформования ПА-6/66 из смеси растворителей этанол/вода (80:20), исследованы реологические свойства растворов и получены волокна диаметром 200–4500 нм в диапазоне концентраций раствора 10–25% мас.

В данной работе исследован процесс получения волокнистых материалов на основе ПА-6/66 производства ООО «Анид». Исследованный диапазон концентраций полимера в растворе – 17–26% мас. Для получения формовочных растворов использовалась смесь растворителей – спирт этиловый медицинский (содержание этанола 96.4–96.7%) и вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72) в объемном соотношении 90:10.

Волокнистые материалы были получены методом электроформования на лабораторной однокапиллярной установке. Динамическая вязкость растворов смесей полимеров измерялась с помощью вискозиметра Гепплера. Измерение пористости материалов проводилось пузырьковым методом на приборе Coulter porometer II. Оценка диаметра волокон проводилась с помощью электронного сканирующего микроскопа Hitachi TM-1000.

Было замечено, что растворы полиамида-6/66 в спирте через некоторое время после приготовления проявляют склонность к желатинизации, что с технологической точки зрения является крайне нежелательным фактором.

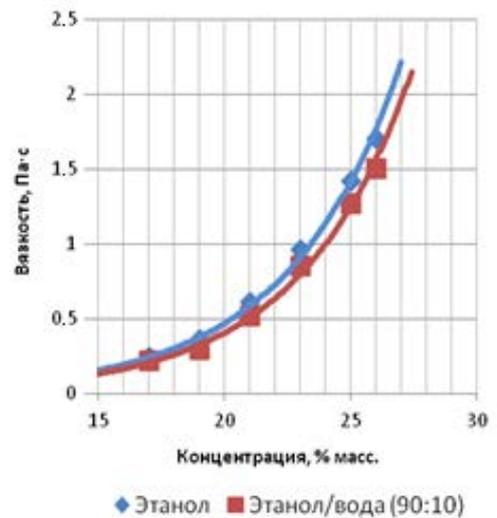


Рис. 1. Кривые вязкости растворов полиамида-6/66.

Обнаружено, что добавление в раствор небольших количеств воды (являющейся для данного полимера осадителем) приводит к стабилизации раствора. По времени начала желатинизации раствора при различном содержании воды было экспериментально определено оптимальное соотношение растворителей этанол/вода 90:10.

Было исследовано влияние воды, как технологической добавки в формовочный раствор, на его вязкость.

Как видно из графика, вязкость растворов ПА-6/66 в этаноле при добавлении воды незначительно снижается. Данный эффект является обычным для добавления в раствор незначительных количеств осадителя и объясняется следующим образом. При добавлении осадителя находящиеся в растворе макромолекулярные клубки полимера сжимаются, вследствие чего уменьшается число зацеплений между полимерными цепями в растворе, что и приводит к снижению его вязкости [8]. Следует отметить, что снижение вязкости раствора при постоянной концентрации в общем случае может быть полезным с технологической точки зрения [2].

Была исследована зависимость диаметра волокон полученного материала от параметров раствора и процесса электроформования. Как известно [2], конечный диаметр полученного в процессе электроформования волокна для конкретной системы полимер–растворитель определяется вязкостью и электропроводностью раствора, его объемным расходом, а также напряжением, подаваемым на капилляр (или напряженностью поля). Результаты для широкого спектра концентраций полимера (17–26% мас.) представлены на рис. 2.

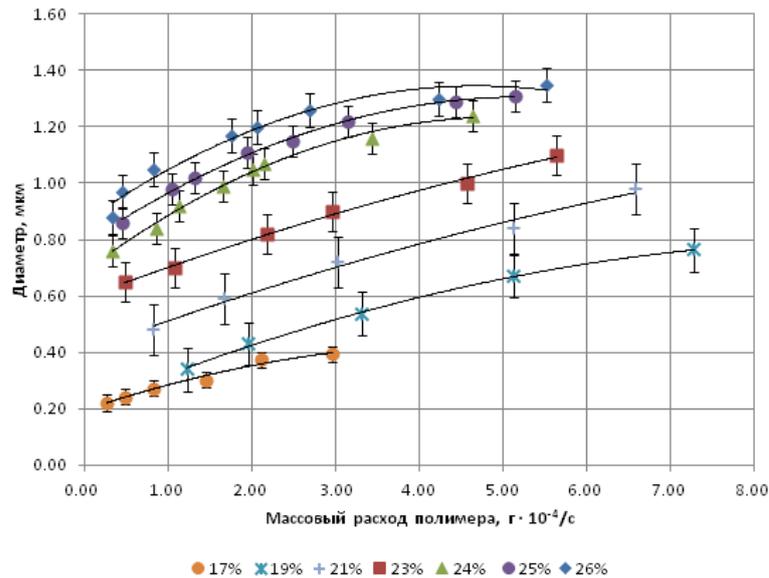


Рис. 2. Зависимость диаметра волокон от концентрации раствора и массового расхода полимера.

Из графика видно, что в исследованном диапазоне концентраций и массовых расходов полимера возможно получение волокон диаметром 0.2-1.35 мкм. При этом на минимальных значениях концентраций раствор обладает достаточно низкой вязкостью, процесс электроформования становится менее стабильным, что приводит к образованию значительного числа микродефектов материала – характерных утолщений на волокнах, так называемых «груш».

Электронные микрофотографии образцов волокнистого материала на основе полиамида-6/66 представлены на рис. 3, 4.

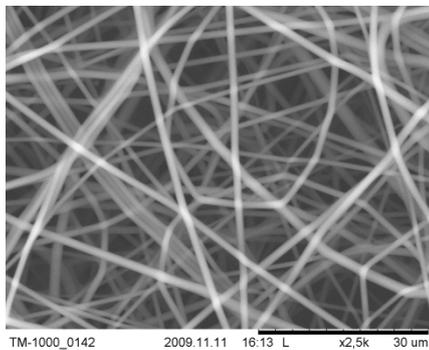


Рис. 3. Микрофотография волоконистого материала из ПА-6/66, средний диаметр волокон около 1.1 мкм.

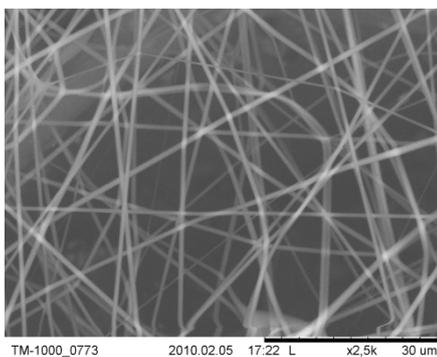


Рис. 4. Микрофотография волоконистого материала из ПА-6/66, средний диаметр волокон около 0.8 мкм.

Изображения, полученные с помощью электронного микроскопа, использовались для измерения оптического диаметра волокон. Измерение проводилось при помощи программы Adobe Photoshop CS3. При этом было определено распределение волокон по диаметрам в пределах одного эксперимента (рис. 5). Из графика видно, что распределение волокон по размерам для полиамида-6/66 является одно-модальным.

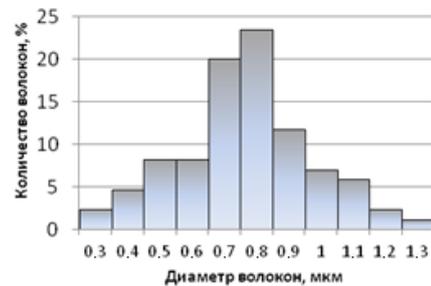


Рис. 5. Распределение волокон по размерам по результатам электронной микроскопии волокон. Средний диаметр волокон 0.77 мкм.

Результаты электронной микроскопии показывают хорошую сходимость среднего оптического и гидродинамического диаметра волокон, что показывает применимость использования методики расчёта гидродинамического диаметра волокон при исследовании волокон малого размера.

Было также проведено исследование плотности упаковки волокнистых материалов. Изучено влияния диаметра волокон на плотность упаковки волокнистых материалов для неподжатого слоя материала. Известно [2], что плотность упаковки волокнистого материала определяется большим количеством факторов, таких, как: температура кипения растворителя, расстояние между электродами, природа полимера и диаметр волокон. Поэтому исследования

проводились в одной системе растворителей при неизменном расстоянии между электродами. Результаты исследований представлены на рис. 6.

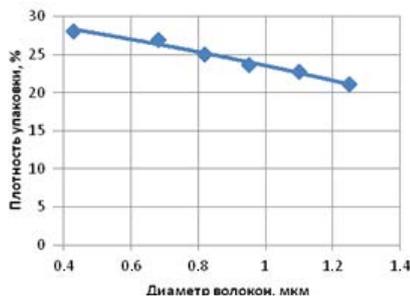


Рис. 6. Зависимость плотности упаковки материала от диаметра волокон.

Как видно из графика, уменьшение диаметра волокна приводит к увеличению плотности упаковки волокон. Это связано с тем, что тонкие волокна обладают большей гибкостью, они более склонны к плотной укладке. Нужно отметить, что волокнистые материалы на основе многих других поли-

меров, что обусловлено достаточно высокой усадкой полимера.

В результате проделанной работы была показана принципиальная возможность получения волокнистых материалов из формовочных спиртоводных растворов полиамида-6/66 методом электроформования.

Определено оптимальное соотношение растворителей формовочного раствора — этанол/вода 90:10.

Показано, что в исследованном диапазоне концентраций возможно получение волокон диаметром 0.2–1.35 мкм. При этом стабильный процесс электроформования с образованием устойчивого конуса Тейлора наблюдается при концентрациях полимера 19–26% мас.

Кроме того, проведено исследование плотности упаковки волокнистых материалов и показано, что уменьшение диаметра волокна приводит к увеличению плотности упаковки волокон. Плотность упаковки волокон полиамида-6/66 относительно высока и в отдельных случаях может достигать 20–25%.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Andradý A.L. Science and technology of polymer nanofibers. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. 403 p.
2. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). – М.: Нефть и газ, 1997. 231 с.
3. Jenkins M. Biomedical polymers. – Woodhead Publishing, 2007. 224 p.
4. Pan Z.J., Liu H.B., Wan Q.H. Morphology and mechanical property of electrospun PA 6/66 copolymer filament constructed of nanofibers // J. Fiber Bioeng. & Informatics. 2008. V. 1. № 1. P. 47–54.
5. Liu H.B. Preparation for polyamide 6/66 filaments of nanofibers by electrospinning and analysis of the structures and properties : Thesis ... Master of Sci. Degree. – Suzhou University, 2008.
6. Li Y., Huang Zh., Lu Y. Electrospinning of nylon-6,66,1010 terpolymer // Eur. Polymer J. 2006. V. 42. № 7. P. 1696–1704.
7. Добровольская И.П., Попрядухин П.В., Юдин В.Е., Balik K., Weishauptova Z., Zaloudkova M. Нановолокна на основе алифатического сополиамида, полученные методом электроформования // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 10. С. 1713–1716.
8. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Научный мир, 2007. 576 с.

INVESTIGATION OF COPOLYMERIC POLYAMIDE-6/66 ELECTROSPINNING PROCESS IN ETHANOL-WATER MIXTURE

N.A. Gruzdev[®], I.Yu. Filatov, Yu.N. Filatov

L.Ya.Karpov Scientific Research Physico-Chemical Institute, Moscow, 105064 Russia

[®] Corresponding author e-mail: n-gruzdev@yandex.ru

In this work the electrospinning of copolymeric polyamide-6/66 in ethanol-water solution is studied and the properties of the obtained fibrous materials are investigated. The principal possibility of obtaining fibrous materials in ethanol-water spinning solutions via electrospinning is shown. The optimal ratio of these solvents in spinning solution is determined. The investigated properties of the obtained fibrous materials include fiber diameters, fiber size distribution and packing density.

Key words: filter media, electrospinning, polyamide 6/66 copolymer.