

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 677.494.6

ОСОБЕННОСТИ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНО- И МИКРОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Козлов, аспирант, * М.С. Якушкин, старший научный сотрудник,
* Ю.Н. Филатов, руководитель НТЦ «Аэрозолей»

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева,
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
*ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова
e-mail: KVA97@yandex.ru

В работе рассмотрены существующие способы аппаратурного оформления процесса электроформования полимерных нано- и микроволоконистых материалов, отечественных и зарубежных компаний.
In this article the technique of polymer nano- and microfiber materials electrospinning and its implementation are considered

Ключевые слова: электроформование волокон, микроволокна, нановолокна.
Key words: electrospinning, microfibers, nanofibers.

Введение

Как было показано в статье [1], простота аппаратурного оформления и гибкость технологического процесса привлекают к методу электроформования пристальное внимание во всем мире. Широкий ассортимент выпускаемых изделий и ужесточение требований к ним обуславливает постоянное совершенствование средств выпуска продукции методом электроформования. В Российской Федерации и за рубежом существуют различные способы исполнения промышленных установок для электроформования, однако доступ к большей части информации ограничен. Поэтому здесь рассмотрены особенности аппаратурного оформления процесса электроформования, находящиеся в свободном доступе для отечественной и зарубежной промышленности.

Технологическое оформление процесса электроформования

В настоящее время существуют три разновидности промышленной технологии получения волоконистых материалов методом электроформования, различающихся способом подачи раствора в электрическое поле высокого напряжения:

1) Электрокапиллярный метод: полимерный раствор поступает через капилляр и под действием электростатического поля капля раствора растягивается с образованием непрерывной струи, в результате чего на осадительный электрод попадает уже отвержденное волокно.

2) Электроаэродинамический метод: дополнительной силой к электростатическому полю для растяжения жидкой струи используется поток сжатого воздуха.

3) Электроформование с поверхности электрода: процесс электроформования ведется с поверхности электрода, находящегося в прядиль-

ном растворе или на вращающийся диск подается раствор полимера, который при срыве с краев диска в электростатическом поле образует струи раствора, переходящие в полимерные волокна.

На территории бывшего Советского Союза, работают предприятия по производству материалов из микроволокон методом электроформования, основанные на трех разновидностях технологического оформления процесса:

1) Электрокапиллярный метод, заключающийся в том, что на капилляры подается высокое напряжение и происходит растяжение капли раствора полимера, что приводит к получению микроволокон. Наиболее современное производство по этому процессу находится в АО «Эсфил-Техно» в г. Силламяэ (Эстония) и в ОАО «ЭХМЗ» в г. Электросталь (Россия).

2) Электроаэродинамический метод, заключающийся в том, что используется дополнительная к электростатическому полю сила потока сжатого воздуха; для растяжения жидкой струи используется поток сжатого воздуха. Производство: ОАО «ЭХМЗ» в г. Электросталь (Россия), ОАО «Сорбент» в г. Пермь (Россия), ОАО «Заря» в г. Дзержинск (Россия).

3) Электроформование с поверхности электрода, заключается в том, что на быстро вращающийся диск подается раствор полимера, который при срыве с краев диска в электростатическом поле образует струи раствора, переходящие в ультратонкие полимерные волокна. Производство: ОАО «ЭХМЗ» в г. Электросталь (Россия), АО «Фильтр» в г. Серебрянск (Казахстан).

Электрокапиллярный метод

Особенностью промышленного оформления электрокапиллярного метода долгое время была [2] обдувка концов капилляров воздухом,

насыщенным парами растворителя, которая являясь эффективным средством, предотвращающим подсыхания прядильного раствора, затягиваемого силами поверхностного натяжения на боковую поверхность капилляра, что существенно повышает надежность и стабильность работы. Однако это заметно усложняет их устройство, конструкцию капиллярного коллектора и технологическую схему процесса, а главное – существенно увеличивает расход растворителя и пожаро- и взрывоопасность процесса [3]. В настоящее время наблюдается тенденция перехода на безобдучные процессы за счет использования высококипящих растворителей и различных полимерных добавок в прядильный раствор. На рис.1 изображена конструкция единичного капилляра для промышленного получения волокнистых материалов электрокапиллярным методом [3]. Ее главным элементом является сменная конусная головка 1 с кольцевым выступом и двумя круглыми отверстиями на боковой поверхности с впаянным капилляром 2. Снизу уступ головки вставлен в полиэтиленовую трубку 3, соединенную с коллектором прядильного раствора 4, а верхний конец – в полиэтиленовую трубку 5, соединенную с коллектором паровоздушной смеси 6. Трубка 3 имеет боковое отверстие, позволяющее вытягивать трубку 5 наружу за кольцевой выступ головки для ее замены. При параллельном подключении множества таких одноструйных капилляров (1 000 и более штук) к коллекторам прядильного раствора и паровоздушной смеси образуется общий капиллярный коллектор. Производительность единичного капилляра электрокапиллярного метода составляет от 0.03 до 1 см³/мин.

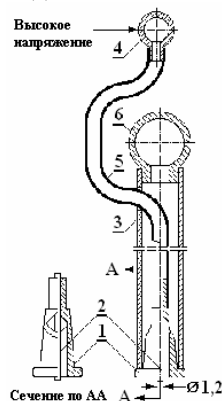


Рис. 1. Одноструйный полиэтиленовый капилляр со сменной конусной головкой:

1 – конусная головка, 2 – капилляр, 3 – полиэтиленовая трубка для подачи паровоздушной смеси, 4 – растворный коллектор, 5 – полиэтиленовая трубка для подачи раствора, 6 – коллектор паровоздушной смеси.

Основными технологическими функциями осадительных электродов, на которых формируется волокнистый слой, заключается в том, что они должны обеспечивать возможность без-

опасного съема готовой продукции без остановки процесса электроформования и возможность непрерывного двумерного перемещения относительно капилляров прядильного раствора. Выбор способа перемещения существенно влияет на конструкцию осадительного электрода. Одним из конструктивных решений являются барабанные осадительные электроды, которые совершают одновременно вращательные и поступательные движения [3]. Принципиальное устройство этих электродов и кинематическая схема такого перемещения показана на рис. 2

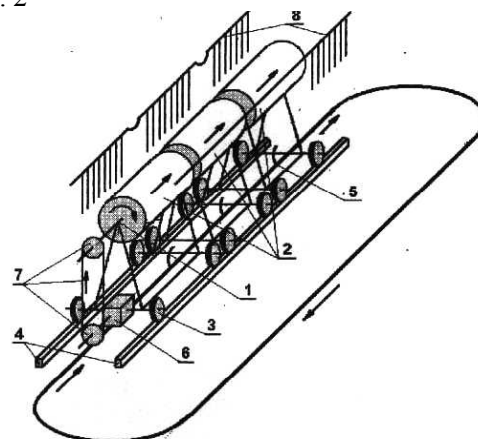


Рис. 2. Схема перемещения барабанных осадительных электродов относительно неподвижных капилляров:

1 – вращающаяся опора, 2 – осадительный электрод, 3 – колесо тележки, 4 – направляющие, 5 – цепной транспортер с захватами тележек, 6 – редуктор, 7 – передача, 8 – капиллярные коллекторы.

Электрод представляет собой вращающийся на горизонтальной оси в опорах 1 полый металлический заземленный цилиндр 2, на поверхности которого формируется волокнистый слой. Опоры установлены на тележку, колеса которой 3 катятся по направляющим 4 с помощью цепного транспортера 5, цепляющегося за колесные оси. Движение тележек через редукторы 6 и цепные передачи 7 (показаны только на одной тележке) преобразуется во вращение цилиндров, и вся цепочка электродов непрерывно перемещается в прядильной камере вдоль двух неподвижных параллельных рядов одноструйных капилляров, объединенных в коллекторы 8. Направляющие 4 и транспортер 5 замыкаются в кольцо снаружи прядильной камеры, обеспечивая безопасность при съеме с электродов готовой волокнистой продукции. Возможна также подвеска электродов с индивидуальными приводами вращения на замкнутом снаружи прядильной камеры монорельсе. Несмотря на относительную сложность конструкции и сравнительно большой вес, барабанный осадительный электрод обладает двумя существенными преимуществами. Во-первых, получаемый на нем волокнистый слой имеет

отклонения толщины и заданных функциональных и эксплуатационных свойств от средних обычно не более, чем 2 – 3%, а во-вторых, его можно использовать в единичном виде в установках малой производительности, в частности для моделирования процесса электроформования, если обеспечить ему возвратно-поступательное движение вдоль оси вращения с амплитудой, значительно большей расстояния между одноструйными капиллярами прядильного раствора.



Рис. 3 Общий вид прядильной камеры с барабанными осадительными электродами.

Другим вариантом технологического оформления электрокапиллярного метода является использование движущегося горизонтального или вертикального транспортера с проводящей заземленной лентой, с одновременным периодическим движением капилляров, которые реализуют второе направление двумерного перемещения (рис. 4, 5) [3].

В изобретении [4], которое реализовано в промышленном масштабе, представлено устройство для изготовления нетканого материала. Цель изобретения – повышение качества материала за счет повышения равномерности материала по толщине.

На рисунке 4 изображена схема установки для изготовления нетканого материала. Установка содержит вентилируемую камеру 1, горизонтальный осадительный электрод-транспортер 2 с приводом, блоки волоконобразующих электродов 3, расположенные в камере над электродом-транспортером. Каждый блок электродов 3 закреплен на нижнем конце соответствующей диэлектрической штанги 4, верхний конец которой смонтирован в шарнирах 5. Каждый блок имеет привод 6, сообщающий ему возвратно-поступательное перемещение в направлении, перпендикулярном направлению перемещения электрода-транспортера 2. Устройство содержит также узел 7 намотки готового материала 8. Блоки волоконобразующих электродов и электрод-транспортер 2

расположены в изолированной от земли вентилируемой камере 1 (не показано), при этом электроды 3 соединены кабелем с расположенными вне камеры 1 источником высокого напряжения и эластичными трубопроводами подсоединены к емкости с раствором полимера (не показана).

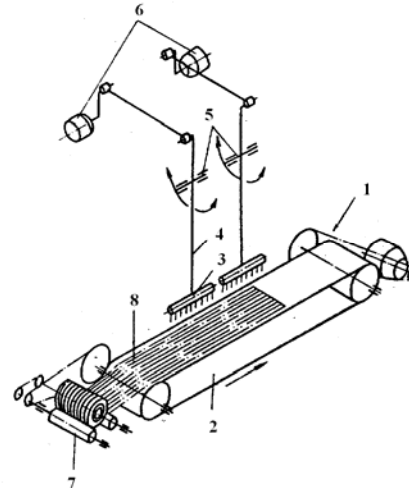


Рис. 4. Установка для изготовления нетканого материала.

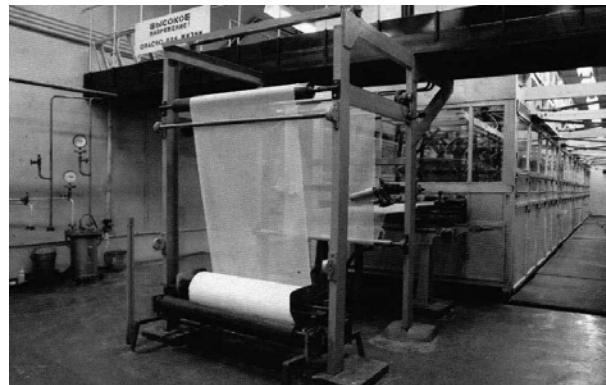


Рис. 5. Общий вид прядильной камеры с горизонтальным осадительным электродом-транспортером.

Устройство работает следующим образом [3]. Раствор полимера из емкости подается к капиллярам волоконобразующих электродов и под действием электрического поля, создаваемого источником высокого напряжения между волоконобразными электродами 3 и заземленным осадительным электродом-транспортером 2, вытекает с постоянной скоростью из капилляров и вытягивается в тонкие струйки, которые при движении высыхают, образуя полимерные волокна, которые осаждаются на осадительном электроде, образуя на нем волокнистый слой.

Формирование материала 8 осуществляется путем создания непрерывного возвратно-поступательного движения электродов 3 и движения транспортера 2. Материал 8 наматывается на

бобину узла 7. Волокнообразующие электроды могут быть сгруппированы в ряды, например, с шагом 10 – 30 мм расстоянием между рядами 30 – 60 мм.

Блоки электродов 3 могут быть установлены под углами 0 – 9° к направлению движения транспортера 2. Электроды 3 могут изменять направление своего перемещения с частотой 10 – 50 раз в минуту.

В настоящее время по электрокапиллярному методу работают промышленные производства в ФГУП НИФХИ им.Л.Я.Карпова, а также многие зарубежные компании: АО «Esfil Tehno» Эстонская республика [5], NanoFiber Membranes Group (Турция) [6].

Электроаэродинамический метод

Особенностью электроаэродинамического метода электроформования является то, что дополнительной силой к электростатическому полю для растяжения жидкой струи используется поток сжатого воздуха.

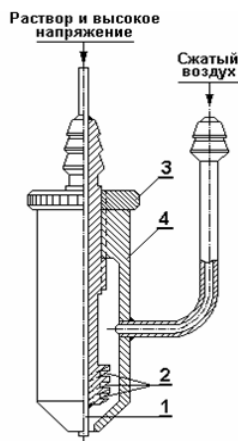


Рис. 6. Электроаэродинамический многоструйный капилляр: 1 – капилляр, 2 – кольцевой канал, 3 – контргайка, 4 – корпус.

На рис. 6 изображена конструкция электроаэродинамического капилляра [3]. Пряжильный раствор подается через капилляр 1 в закрученную кольцевым каналом 2 струю воздуха. Контргайка 3 позволяет изменять положение корпуса 4 и, тем самым, форму обдуваемой капилляр воздушной струи, которая выполняет двойную роль. Во-первых, она дробит вытекающий из капилляра пряжильный раствор на множество струй, а, во-вторых, не позволяет ему затекать под действием сил поверхностного натяжения на внешнюю поверхность капилляра и при подсыхании образовывать на нем наросты полимера. Устойчивый режим работы такого капилляра обеспечивается при объемном соотношении пряжильного раствора к воздуху 1:500. Его производительность, в зависимости от размеров основных элементов, диаметров капилляра и сопла, составляет от 1 до 20 см³/мин

пряжильного раствора, а число образуемых из него первичных струй – от 3 до 100. По электроаэродинамическому методу работает производство в ОАО «Сорбент» г. Пермь [7] и выпускаются волокнистые материалы из хлорированного поливинилхлорида с диаметром волокон 1.5 мкм и теплостойкостью 60°С.

Электроформование с поверхности электрода

Процесс электроформования ведется с поверхности электрода, находящегося в пряжильном растворе или на вращающийся диск подается раствор полимера, который при срыве с краев диска в электростатическом поле образует струи раствора, переходящие в полимерные волокна.



Рис. 7. Единичный многоструйный капилляр фирмы Elmarco.



Рис. 8. Общий вид промышленной установки электроформования волокнистых материалов фирмы Elmarco

Фирма Elmarco (Республика Чехия) разработала технологию электроформования с поверхности электрода – Nanospider™ Единичный многоструйный капилляр фирмы Elmarco представляет собой гладкий цилиндр, к которому приложено напряжение. Он вращается в емкости с пряжильным раствором (рис.7) Процесс электроформования нановолокон в электростатическом поле идет снизу вверх на горизонтальный заземленный осадительный электрод-транспортер. Промышленные установ-

ки (рис. 8) успешно продаются в США, Японию и другие страны.

Другой разновидностью электроформования с поверхности электрода является дисковый метод. Его основной рабочий элемент представляет собой вращающуюся вокруг своей оси металлическую чашку с острой кольцевой кромкой и центральным цилиндрическим каналом для подачи прядильного раствора, изображенную на рис. 9 [3]. Под действием центробежной силы раствор растекается сплошным слоем по внутренней поверхности чашки и, срываясь с ее кромки, генерирует множество струй, образуя из них в межэлектродном пространстве факел кольцевого поперечного сечения. Вращение чашки осуществляют либо электродвигателем через изолированный вал, либо с помощью турбинки, питаемой сжатым воздухом, подаваемым по непроводящему шлангу. Производительность такого многоструйного капилляра достигают $100 \text{ см}^3/\text{мин}$ по прядильному раствору.

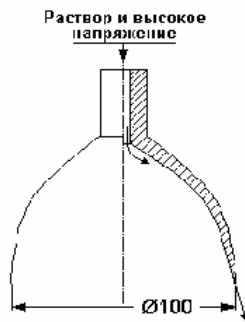


Рис. 9. Электроцентробежный многоструйный капилляр.

В патенте [8] описан электроцентробежный метод, который реализован в промышленном масштабе. Предложенный способ позволяет создать вокруг зоны волокнообразования воздушную завесу, направляя поток воздуха под углом $30-35^\circ$ к плоскости действия центробежных сил. Угол $30-35^\circ$ обеспечивает совпадение направления воздушного потока с осью волокнообразования, при этом воздушный поток, препятствуя диффузии паров растворителя, выделяемых при высыхании волокон, насыщается ими, способствуя более плотной укладке волокон в слое и склеиванию их в местах пересечения в момент формования слоя на приемной поверхности. Это значительно увеличивает прочность фильтрующего материала, и дает возможность получать фильтрующий материал без тканевой подложки, что снижает себестоимость продукции.

Сущность способа поясняется чертежом (рис. 10) [2], на котором изображен центробежный конусный волокнообразователь 1, в верхней части его смонтирована турбина 2 с радиальным расположением лопастей 3. Волок-

нообразователь вместе с турбиной 2 подключен к отрицательному полюсу высокого напряжения $100-110 \text{ кв}$. Волокна осаждаются на приемную поверхность 4.

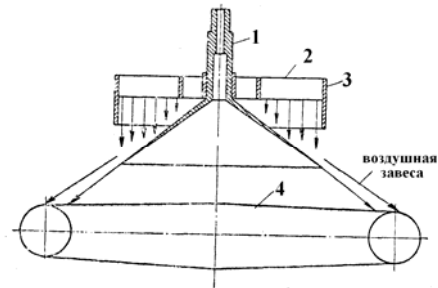


Рис. 10. Центробежный конусный волокнообразователь.

Воздух, нагнетаемый турбиной 2, наталкиваясь на конусную поверхность волокнообразователя 1, сжимается и, устремляясь вдоль образующей, создаст воздушную завесу из слоев воздуха повышенной плотности.

На рис. 11 представлена кинематическая схема промышленной установки получения волокнистых материалов дисковым методом [3].

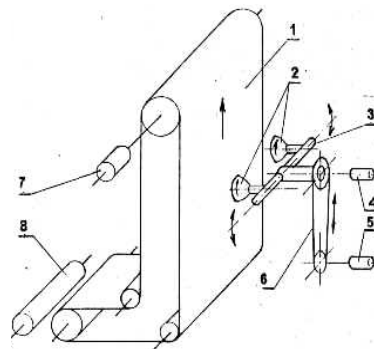


Рис. 11. Кинематическая схема установки получения волокнистых материалов дисковым методом: 1 – осадительный электрод, 2 – капилляры, 3 – качающаяся штанга, 4 – привод вращения капилляров, 5 – привод качания капилляров, 6 – передача качания, 7 – привод транспортной ленты, 8 – приемное устройство.

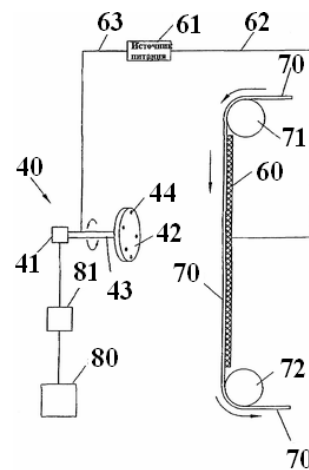


Рис. 12. Установка для электроформования компании «Donaldson Company».

По дисковому методу электроформования выпускаются волокнистые материалы на ОАО «Электростальский химико-механический завод» [9] и ОАО ЭНПО «Неорганика» [10] г. Электросталь.

Как было сказано ранее большинство фирм, занимающихся промышленным производством волокнистых материалов методом электроформования, не раскрывают технологические особенности промышленной технологии процесса. Это относится и к компании «Donaldson Company», что связано с потреблением ее продукции ВПК США. Однако по косвенным данным можно судить, что промышленная технология процесса электроформования компании «Donaldson Company» использует процесс электроформования с поверхности электрода. Ряд

патентов компании «Donaldson Company» международных и Российской Федерации указывает на этот вид процесса электроформования [11], так, например, в патенте №2274482 RU описан следующий процесс (рис. 12). Через полый вращающийся шток (43) поступает на связанный с ним диск (42) с отверстиями (44) полимерный раствор к которому подведено напряжение. В качестве осадительного электрода используется металлическая лента (60). Осаждение волокон происходит на вспомогательную подложку (70).

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013гг, Госконтракт № 14.740.11.0023.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов И.Ю., Филатов Ю.Н., Якушкин М.С. Электроформование волокнистых материалов на основе полимерных микро- и нановолокон. История, теория, технология, применение // Вестник МИТХТ. 2008. Т 3. № 5. С. 3–17.
2. Дружинин Э.А. Производство и свойства фильтрующих материалов Петрянова из ультратонких полимерных волокон. – М.: ИздАТ, 2007. 280 с.
3. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Под ред. В.Н. Кириченко. – М.: Нефть и газ, 1997. 298 с.
4. Шумейко Ф.П., Петрянов-Соколов И.В., Кириченко В.Н., Кривошеков А.П., Орлов В.П., Демушкин С.Г., Бережной В.М. Устройство для изготовления нетканого материала: а.с. 1227738 СССР. Заявлено 26.07.1984 г., опубл. 30.04.1986 г.
5. Esfil Techno [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.esfiltehnо.ee>, свободный.
6. Spinrati the electrospinning gateway [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.spinrati.com>, свободный.
7. ОАО «Сорбент» [Электронный ресурс] / Режим доступа: свободный.
8. Гулина А.П., Смирнов В.Ф., Жуков А.Г., Дюдяков В.М., Кузьмин В.А., Иоффе Л.Б., Кисарев Г.М., Инженик В.Л. Способ получения фильтрующих материалов: а.с. 418336 СССР. Заявлено 21.12.1970 г., опубл. 05.03.1974 г.
9. ОАО «Электростальский химико-механический завод» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.ehmz.ru>, свободный.
10. ОАО «Неорганика» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.neorganika.ru>, свободный.
11. Уик Томас М. (US), Гогинс Марк А. (US) Узел воздушного фильтра и способ фильтрации: пат. № 2274482 RU Рос. Федерация. Заявлено 08.10.2001 г., номер заявки 2003110068/15 опубл. 20.04.2006 г. Бюл. № 11.