

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 677.494.6

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС
ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ И СТРУКТУРУ НАНОВОЛОКНИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ****И.Ю. Филатов, младший научный сотрудник; *Н.А. Груздев, аспирант;**Ю.Н. Филатов старший преподаватель**кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева**МИТХТ им. М.В. Ломоносова*** ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова**e-mail: fu@electrospinning.ru***В***работе рассмотрено влияние полимерных добавок в прядильные растворы, оказываемое на диаметр волокон и структуру нановолокнистых материалов, получаемых методом электроформования.**The effect of addition of polymeric blends to spinning solution on fiber diameter and on structure of the electrospun nanofibrous materials is investigated.***Ключевые слова:** *фильтрующий материал, нановолокна, смеси полимеров.***Key words:** *filter media, nanofibers, polymeric blend.***ВВЕДЕНИЕ**

Среди известных промышленных методов получения химических волокон и волокнистых структур на их основе электроформование нетканых волокнистых материалов занимает особое место, отличаясь аппаратурной простотой, высокой энергетической эффективностью, гибкостью технологического процесса и разнообразием продукции. Впервые он был описан еще в патентах начала 20 века, но по сей день к нему не ослабевает как научный, так и практический интерес [1].

Наибольшее распространение метод электроформования получил в производстве фильтрующих волокнистых материалов. Большинство свойств фильтрующих волокнистых материалов, таких как механические свойства, термостойкость, хемостойкость, эффективность фильтрации и др., определяется выбором исходного полимера. Полимерная природа волокон обеспечивает им преимущество хорошей совместимости в процессе формования с различными химически активными добавками. Это уже само по себе существенно расширяет функциональные возможности материалов ФП (фильтры Петрянова). Кроме того, возникает перспектива еще более глубокого их физико-химического модифицирования с целью придания новых полезных свойств. В результате материалы ФП достигают повышенной термо- и хемостойкости, становятся хемосорбентами, приобретают антисептическую, медикаментозную, адсорбционную и каталитическую активность, а также промежуточную и даже металлическую проводимость.

Материалы, полученные методом электроформования применяются в различных областях, например, в промышленности для высокоэффективной очистки воздуха и газов от

аэрозолей, в медицине для сосудистых прививок и протезов кровеносных сосудов. Широко распространено их применение в производстве средств индивидуальной защиты органов дыхания.

Новым направлением является разработка волокнистых материалов, в состав которых входят волокна из различных полимеров, а также волокна из смесей полимеров. Применение волокнистых материалов из смесей волокон и материалов из волокон на основе смесей полимеров позволяет добиться улучшения многих характеристик, таких, например, как эффективность фильтрации, физико-механические свойства и др.

В настоящее время среди исследуемых за рубежом полимерных смесей в процессе электроформования можно отметить системы поливинилхлорид/полиуретан, полиметилметакрилат/поливинилхлорид, поливинилхлорид/поликарбонат и другие [2].

Проводятся исследования влияния соотношения компонентов на диаметр волокон и их морфологию [3]. Однако о промышленном использовании таких систем в литературе не известно.

В отечественных патентах [4, 5] полимерные добавки заявляются для улучшения технологичности процесса и повышения физико-механических свойств микроволокнистых материалов.

В настоящее время особенно актуальной является задача модификации полимерными добавками прядильных растворов на основе дешевых и доступных полимеров, используемых в промышленности, таких как хлорированный поливинилхлорид.

Материалы и методы исследования

В работе исследован процесс получения

нановолокнистых материалов на основе хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) марки ПСХ-ЛС с различными полимерными добавками. В качестве добавок использовались бутадиен-нитрильный каучук марки СКН-26, полиметилметакрилат (ПММА) марки ЛСОМ и Л-1 (различающихся молекулярной массой), полиуретан (ПУ) марки Desmocoll 400,

бутадиен-нитрильный олигомер марки СКН-26-1А. Содержание добавки в полимере составляло в различных случаях от 1 до 50 масс.%. В качестве растворителя использовалась смесь растворителей бутилацетат/диметилформамид (80:20). Молекулярно-массовые характеристики используемых полимеров представлены в табл. 1.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Молекулярная масса	ХПВХ	СКН-26	СКН-26-1А	ПУ	ПММА ЛСОМ	ПММА Л-1
Среднечисловая молек. масса	40000	148000	<10000	20000	73000	346000
Средневесовая молек. масса	80000	-	-	-	130000	1082000

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Конечный диаметр полученного в процессе электроформования волокна для конкретной системы полимер-растворитель определяется вязкостью и электропроводностью раствора, его объемным расходом, а также напряженностью поля. Однако весьма значительную роль оказывает и макромолекулярная природа полимера, что можно проиллюстрировать следующими экспериментальными результатами.

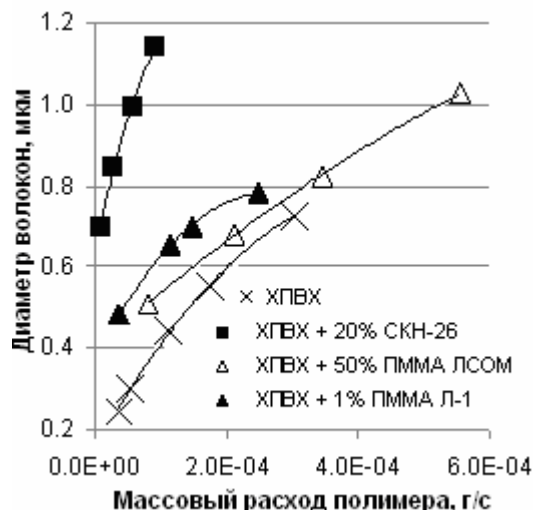


Рис. 1. Зависимость диаметра волокон от массового расхода полимера для растворов ХПВХ и его смесей с СКН-26, ПММА ЛСОМ и ПММА Л-1 вязкостью 0.6 Па·с.

На рис. 1 представлен график экспериментальных зависимостей диаметра полученных волокон от массового расхода полимера для

каждой системы полимер-растворитель при одинаковом значении вязкости. Видно, что добавление СКН-26, ПММА ЛСОМ и ПММА Л-1 приводит к увеличению диаметра волокон, причем наиболее значительное влияние оказывает ПММА Л-1, имеющий наибольшую молекулярную массу.

Необходимо отметить, что вязкость 0.6 Па·с является пороговым для раствора ХПВХ – при дальнейшем ее снижении процесс теряет стабильность волокнообразования и постепенно переходит в электрораспыление. Добавки высокомолекулярных полимеров понижают это пороговое значения вязкости прядильного раствора, что можно проиллюстрировать графиком на рис. 2.



Рис.

2. Зависимость диаметра волокон от массового расхода полимера для растворов смеси ХПВХ с СКН-26, ПММА ЛСОМ и ПММА Л-1 вязкостью 0.2 Па·с.

Добавки такого типа позволяют осуществлять электроформование из более разбавленных растворов, как например, в данном случае, при вязкости 0.2 Па·с, когда процесс электроформования для раствора ХПВХ практически полностью перейдет в электрораспыление. Очевидно, высокомолекулярные добавки способствует гашению капиллярных волн, возникающих в

струе раствора, тем самым стабилизируя процесс. Из данных рис. 1 и 2 также можно видеть, что влияние, оказываемое добавками при вязкости растворов 0.2 и 0.6 Па·с, аналогично. Такого рода влияние с технологической точки зрения может быть выгодным, так как электроформование из сильно разбавленных и низковязких прядильных растворов более стабильно.

Из вышесказанного можно заключить, что при использовании таких добавок необходимо учитывать их весьма значительное влияние, оказываемое непосредственно на процесс электроформования, а не только влияние на физико-химические свойства волокон.

Обратная зависимость наблюдается при введении добавок имеющих меньшую молекулярную массу, таких как СКН-26-1А или ПУ. Экспериментальные данные, представленные на рис. 3, показывают не столь значительное влияние, имеющее тенденцию к снижению диаметра волокон.

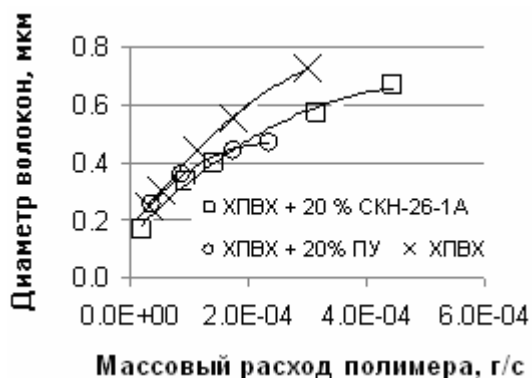


Рис. 3. Зависимость диаметра волокон от массового расхода полимера для растворов ХПВХ и его смесей с СКН-26-1А и ПУ вязкостью 0.6 Па·с.

Низкомолекулярные добавки выступают в качестве своеобразного разбавителя полимерной системы, при этом результирующий диаметр волокон в значительной степени будет определяться более высокомолекулярным полимером в смеси. Добавление СКН-26-1А и ПУ значительного влияния на стабильность процесса при пороговых значениях не оказало. Таким образом, такие добавки можно рассматривать в основном с точки зрения их влияния на физико-химические свойства непосредственно самих волокон.

С изменением диаметра волокон меняются структурные свойства волокнистого материала. На рис. 4 представлен график, на котором видно уменьшение диаметра средней поры и увеличение плотности упаковки материала.

Такое изменение связано с тем, что меньшие по диаметру волокна имеют повышенную гибкость, соответственно, они имеют и более плотную укладку. Таким образом, волокнистый

материал по своей структуре приближается к мембране.

Изменение физико-химической природы волокон при введении полимерной добавки в первую очередь отражается на структурных свойствах образуемого ими волокнистого материала. При добавлении к термопласту эластомера это особенно хорошо заметно.

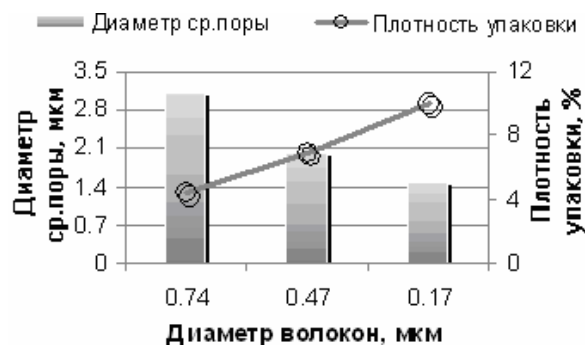


Рис. 4. Зависимость плотности упаковки материала и диаметра средней поры волокнистого материала от диаметра волокон из ХПВХ.

График зависимости плотности упаковки материала от диаметра волокон из ХПВХ и его смесей с СКН-26, представленный на рис. 5, позволяет сделать вывод о том, что гибкость волокон изменяется аддитивно содержанию эластической добавки. Также можно отметить, что при содержании эластомера более 30 % наблюдается очевидная аутогезия волокон, волокнистый материал невозможно расслоить и по своему внешнему виду и свойствам аналогичен высокопористым мембранам.

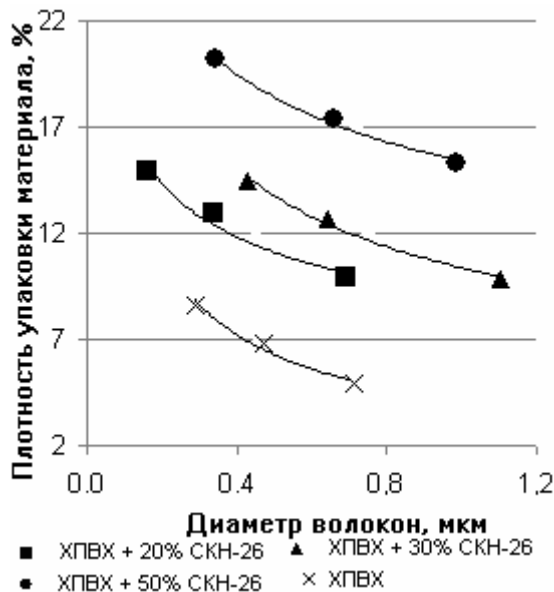


Рис. 5. Зависимость плотности упаковки материала от диаметра волокон из ХПВХ и его смесей с СКН-26.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы было показано влияние высокомолекулярных добавок на увеличение диаметра волокон при тех же значениях вязкости прядильного раствора. При этом наблюдается повышение стабильности процесса в области низких вязкостей. Влияние низкомолекулярных добавок непосредственно на процесс электроформования проявляется в

меньшей степени. При этом наблюдается некоторое снижение диаметра получаемых волокон.

Исследована зависимость плотности упаковки волокон от их диаметра и содержания эластомера. Показано, что введение эластомера приводит к существенному увеличению плотности упаковки аддитивно его содержанию; с уменьшением диаметра волокон плотность упаковки также увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов, Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Под ред. В. Н. Кириченко. – М. : Нефть и газ, 1997. – 298 с.
2. Kai Feng. An investigation on phase behavior and orientation factor of electrospun nanofibers. A Thesis Presented for the Master of Science Degree. The University of Tennessee, 2005. – 106 p.
3. Sudhakar Jagannathan. Process - structure – property relationships of electrospun nanofibers. A Thesis Presented for the Master of Science Degree. The University of Tennessee, 2003. – 127 p.
4. Пат. 2283164 РФ, МПК⁷ В 01 D 39/16, А 62 В 23/02. Фильтрующий материал, способ получения фильтрующего материала и респиратор / Ю. Н. Филатов, А. К. Будыка, В. Г. Мамагулашвили, И. Ю. Филатов. - № 2005141535/15 ; заявлено 30.12.2005 ; опубл. 10.09.2006, Бюл. № 25. – 7 с.
5. Пат. 2248838 РФ, МПК⁷ В 01 D 39/16, А 62 В 23/02. Способ получения фильтрующего материала, фильтрующий материал, средство защиты органов дыхания / Ю. Н. Филатов, А. К. Будыка, А. Д. Шепелев, С. Г. Саакян. - № 2003131002/15 ; заявлено 21.10.2003 ; опубл. 27.03.2005, Бюл. № 9. – 6 с.