

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 677.494.6

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ***А.В. Петров, аспирант, А.Д. Лукашевич, студент, И.В. Бакеева, доцент,*****И.Д. Симонов-Емельянов, профессор, **Ю.Н. Филатов, руководитель
НТЦ «Аэрозолей»***кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева,***кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов**МИТХТ им. М.В. Ломоносова****ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова**e-mail: petrovand1985@rambler.ru*

Исследовано влияние молекулярной массы поли-N-винилпирролидона на реологические свойства растворов, стабильность процесса и диаметры волокон, полученных методом электроформования. Установлены критические значения концентраций и молекулярной массы полимера для проведения устойчивого процесса электроформования волокна, а также определена связь молекулярной массы с концентрацией и вязкостью растворов, технологическими параметрами процесса и диаметром волокон.

The effect of the molecular weight of poly(N-vinyl pyrrolidone) solutions on the rheological properties, process stability and diameters of fibers produced by electrospinning was investigated. The critical value of the polymer concentration and molecular weight for a stable process of fiber electrospinning was obtained. Besides, the relationship between the molecular weight, on one hand, and the solution concentration and viscosity, as well as the process parameters and fiber diameter, on the other hand, was determined.

Ключевые слова: электроформование, поли-N-винилпирролидон, растворы полимеров, молекулярная масса, вязкость, волокна.

Key words: electrospinning, poly(N-vinyl pyrrolidone), polymer solution, molecular weight, viscosity, fibers.

Создание нетканых полимерных материалов на основе ультратонких волокон и нановолокон, получаемых методом электроформования из растворов, является одним из перспективных направлений развития полимерного материаловедения и технологии переработки полимеров.

Метод электроформования волокон (ЭФВ) позволяет получать волокнистые нетканые материалы из полимеров разного химического строения с диаметром волокон от нескольких микрон до десятков нанометров, что придает им уникальные свойства. Физико-химические, электрофизические и реологические основы метода ЭФВ достаточно полно изложены в ряде фундаментальных работ [1–3].

Устойчивость процесса ЭФВ определяется, в первую очередь, вязкостью и поверхностным натяжением полимерных растворов, а также структурой полимеров в растворах, формирующейся в условиях воздействия высоких скоростей деформирования и электростатического поля. Технологические параметры растворов полимеров для ЭФВ зависят от термодинамической совместимости компонентов, молекулярных характеристик полимеров, их концентрации в растворах [1, 2].

В настоящей статье рассматривается влияние молекулярных характеристик поли-N-винилпирролидона (ПВП) на закономерности процесса ЭФВ из растворов.

В качестве объекта исследования был выбран

поли-N-винилпирролидон 4-х различных марок – Plasdone K- 16, K- 30, K- 60 (фирма Fluka) и K- 90 с молекулярными массами, соответственно – $8 \cdot 10^3$; $6 \cdot 10^4$; $1.6 \cdot 10^5$; $3.6 \cdot 10^5$ и $1.3 \cdot 10^6$ Да, выпускаемый фирмой ISP (США). Растворитель – этиловый спирт, который использовали без дополнительной очистки.

ПВП обладает хорошими комплексообразующими свойствами, в достаточно больших объемах поглощает воду, широко используется в медицине и может найти применение как сорбирующий и фильтрующий материал.

Принцип метода электроформования заключается в том, что под действием источника высокого напряжения, заряженный отрицательно раствор полимера, из 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 формирование собственно волокна [1].

От молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) ПВП должны существенно зависеть термодинамическая совместимость, реологические характеристики формирующих растворов, используемых для электроформования, процессы ориентации и дез-

ориентации полимера при вытягивании волокна с большими скоростями, а также релаксации и устойчивость самого процесса.

Вязкостные характеристики растворов ПВП в этиловом спирте исследовали на вискозиметре Гепплера; характеристическую вязкость определяли на вискозиметре Убеллоде; электропроводность – на измерителе иммитанса Е7-15 с откалиброванной электролитической ячейкой; для определения диаметра волокон применяли оптическую микроскопию (микроскоп «Биомед

– 6» с цифровой камерой MDC 560).

Необходимым условием для осуществления процесса ЭФВ является получение полимерных растворов заданной концентрации и совместимости исходных компонентов.

В таблице 1 приведены основные характеристики объектов исследования, часть из них рассчитаны в программе «Каскад» ИНЭОС РАН, которые позволили решить вопрос о выборе растворителя для ПВП.

Таблица 1. Некоторые свойства ПВП и этанола.

Свойство	ПВП	Этанол
Молекулярная масса повторяющегося звена $M_{гн}$, г/моль	111	46.1
Мольный объем V_m , см ³ /моль	92.2 ¹	54.9 ¹
Параметр растворимости δ , (Дж/см ³) ^{1/2}	21.1 ¹	23.6 ¹
Поверхностное натяжение σ , мН/м	37 ¹	29.1 ¹
Плотность ρ , г/см ³	1.19 – 1.25 ^{2,3}	0.8 ⁴
θ -температура (вода, 2-пропанол), К	297 (24°C) ³	—
Параметр α , уравнения Марка-Куна-Хаувинка (вода)	0.7 ² / 0.82 ³	—
Параметр Флори χ_1 (2-пропанол)	0.475 ³	—

¹ – свойства рассчитаны по [4]; ² – [5]; ³ – [6], ⁴ – плотность для 95 % этанола.

Для разбавленных растворов линейных полимеров с гибкими цепями зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярной массы полимера описывается известным уравнением Марка – Куна – Хаувинка [7]:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1)$$

где K и α – эмпирические коэффициенты.

$$\eta_0 = \begin{cases} k_1 M \\ k_2 M^{3.4} \end{cases} \quad (2)$$

В области малых молекулярных масс полимеров в растворах при $C < C^*$ зависимость принимает вид: $\eta_0 = k_1 M$ (где M – молекулярная масса полимера в растворе, k_1 и k_2 – константы). При $M > M_{кр}$ вязкость растворов резко возрастает. Концентрация C^* формально отвечает за такую концентрацию макромолекул, при которой еще не образуется сетка зацеплений, но и уже нельзя пренебрегать взаимодействием между макромолекулами.

Получение волокон из растворов полимеров методом электроформования, возможно только при их полном растворении в растворителе, т.е. должна быть совместимость полимера и растворителя. Качественно это можно оценить по параметру растворимости (совместимости) с помощью формул (1) и (3).

Считается, что полимер является растворимым и гибкоцепным при $\alpha = 0.5 – 0.8$ [7].

Для определения параметра взаимодействия ПВП в растворителе использовали уравнение Штокмайера-Фиксмана [7, 8]:

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = K_\theta + 0.51\Phi \cdot B \cdot M^{1/2}, \quad (3)$$

где $B = v_n/V_p N_A(1 - 2\chi_1)$ – параметр дальности действия, $\Phi = 2.84 \cdot 10^{23}$ – вискозиметрическая постоянная Флори, M – молекулярная масса полимера, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, K_θ – эмпирическая константа, v_n – удельный объем полимера, χ_1 – параметр взаимодействия Флори, который показывает качество растворителя, V_p – парциальный мольный объем растворителя, N_A – постоянная Авогадро.

Рассчитав параметр взаимодействия χ_1 из выражения (3) можно определить совместимость полимера и растворителя. Известно, что при параметре $\chi_1 < 0.5$ растворитель и полимер будут термодинамически совместимы [7].

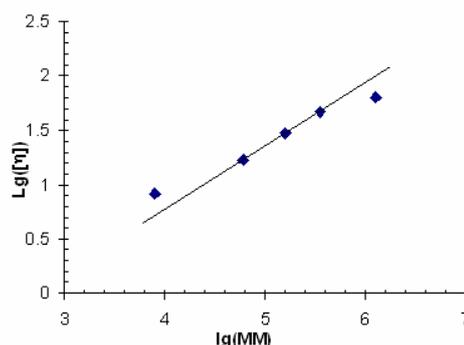


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы ПВП.

На рисунке 1 приведена зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера в этиловом спирте, видно, что значения характеристической вязкости для ПВП с $MM = 8 \cdot 10^3$ и $1.3 \cdot 10^6$ Да отклоняются от линейной зависимости. В первом случае это можно объяснить сравнительно малой длиной макромолекулы, которая ведет себя как жесткоцепной полимер. Во втором случае, вследствие высокой

молекулярной массы образуется сетка физических зацеплений уже в самой макромолекуле, которая также может влиять на ее конформацию и, как следствие, на характеристическую вязкость [9].

Константы уравнения Марка-Куна-Хаувинка для ПВП в этаноле были рассчитаны и составили, соответственно, $K = 0.0287$ и $\alpha = 0.58$.

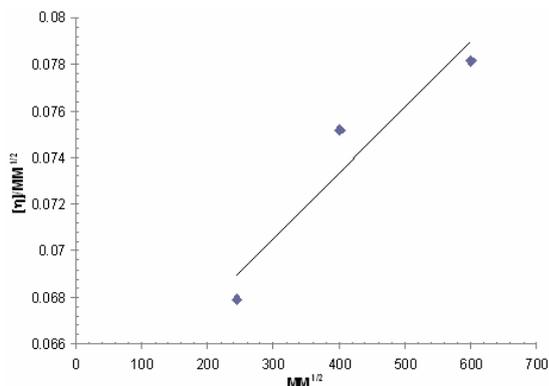


Рис. 2. Зависимость приведенной характеристической вязкости от молекулярной массы ПВП. Сплошная линия – аппроксимирующая прямая уравнения Штокмайера – Фиксмана.

Как было отмечено выше, от линейной зависимости отклоняются точки с $MM = 8 \cdot 10^3$ и с $MM = 1.3 \cdot 10^6$ Да. На рисунке 2 приведены данные для линейного участка рисунка 1, рассчитанные в координатах выражения (3). Аппроксимировав эти точки линейной функцией, получим значения параметров уравнения Штокмайера – Фиксмана:

$$K_0 = 0.0863 \text{ и } B = 2.07 \cdot 10^{-28}.$$

Расчеты параметра χ_1 из уравнения (3) показали, что ПВП и этиловый спирт являются термодинамически совместимыми компонентами, так как $\chi_1 = 0.495$.

Формование волокон из растворов полимеров будет зависеть от их вязкости.

На рис. 3 приведена зависимость вязкости растворов ПВП в этиловом спирте от концентрации полимера с разными ММ.

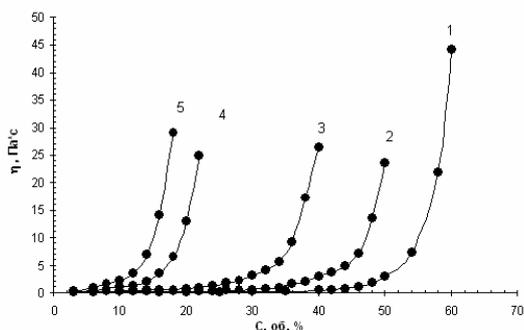


Рис. 3. Зависимость вязкости (η) растворов ПВП в спирте от концентрации (с) полимера с разными молекулярными массами: 1 – $8 \cdot 10^3$, 2 – $60 \cdot 10^3$, 3 – $160 \cdot 10^3$, 4 – $360 \cdot 10^3$, 5 – $1300 \cdot 10^3$ Да.

С увеличением концентрации ПВП вязкость растворов возрастает, а с повышением ММ кривые смещаются в область меньших концентраций, что полностью совпадает с основными положениями теории структурообразования полимеров в растворах [7].

По «точке излома» на кривой зависимости вязкости растворов от концентрации ПВП в логарифмических координатах определяли значение $C_{кр}$ (рис. 4).

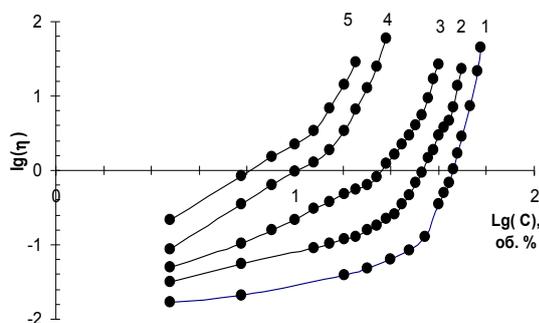


Рис. 4. Зависимость вязкости растворов ПВП от концентрации полимера с разными ММ в логарифмических координатах. 1 – $8 \cdot 10^3$, 2 – $60 \cdot 10^3$, 3 – $160 \cdot 10^3$, 4 – $360 \cdot 10^3$, 5 – $1300 \cdot 10^3$ Да.

Возрастание вязкости при $C > C_{кр}$ связано с образованием устойчивой непрерывной в объеме флуктуационной сетки физических зацеплений, образованной из молекулярных клубков или их ассоциатов с участием проходных макромолекул [6]. В результате этого реологические характеристики растворов изменяются, что приводит к возрастанию устойчивости к деформационным нагрузкам и кавитации, гашению капиллярных волн в образующихся заряженных жидких струях при деформировании с большими скоростями и появлению способности при испарении растворителя формировать достаточно прочные высоко ориентированные полимерные волокна.

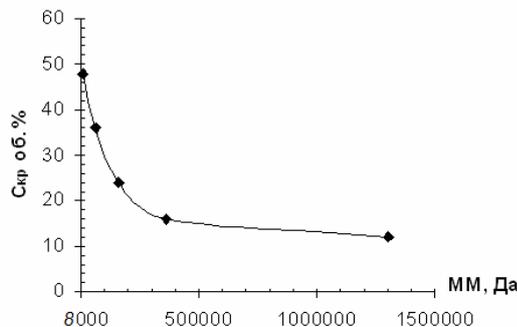


Рис 5. Зависимость $C_{кр}$ от ММ поли-N-винилпирролидона.

Значение $C_{кр}$ зависит от ММ поли-*N*-винилпирролидона, размеров молекулярных клубков в растворе и их пространственной упаковки в объеме (рис. 5). Координата «перегиба» на рис. 5: $MM^* = 210 \cdot 10^3$ Да и $C_{кр} = 17$ об. %. При молекулярных массах более MM^* процесс электроформования стабильный.

На представленной кривой можно выделить три характерных участка изменения $C_{кр}$ от ММ. Полученная зависимость подчиняется уравнению $C_{кр} = A \cdot MM^{0.288}$, при $A = 715$, которое, в свою очередь, позволяет рассчитывать значения $C_{кр}$ для растворов ПВП с произвольной молекулярной массой. Из рис. 5 видно, что в области низкомолекулярных растворов ПВП (от

$8 \cdot 10^3$ до $160 \cdot 10^3$ Да) даже небольшое колебание значений ММ приводит к резкому изменению $C_{кр}$, что может оказывать существенное влияние на устойчивость процесса электроформования волокон. В области ММ от $160 \cdot 10^3$ Да до $1300 \cdot 10^3$ Да $C_{кр}$ практически не изменяется с возрастанием ММ, что способствует устойчивости процесса формирования волокон. Оптимальным можно считать использование поли-*N*-винилпирролидона с ММ более $160 \cdot 10^3$ Да, так как при этом также снижается и расход полимера в растворе.

В таблице 2 приведены характеристики ПВП и его растворов с разными молекулярными массами.

Таблица 2. Характеристики ПВП и его растворов с разными молекулярными массами.

Характеристика	ПВП с молекулярной массой, Да				
	$8 \cdot 10^3$	$60 \cdot 10^3$	$160 \cdot 10^3$	$360 \cdot 10^3$	$1300 \cdot 10^3$
$[\eta]$, см ³ /г	8.2	16.4	32.06	46.9	64.2
C^* , об. %	14.17	4.65	2.44	1.68	1.23
$C_{кр}$, об. %	48	36	24	16	12
θ_z , с	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$1.46 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$
$T_{ст}$, К ¹	382	448	450	452	452

Примечание: ¹ – [5].

Таким образом, основными критериями для определения области переработки ПВП с разной ММ в растворе этилового спирта методом ЭФВ могут служить концентрации $C_{кр}$ и C^* , при которых происходит формирование квазинепрерывной флуктуационной сетки полимера в растворе.

Соотношение скоростей процессов ориентации и дезориентации, а также перестройка структуры полимера при формировании от дисперсной в растворе к устойчивой армированной в волокне, определяются молекулярной подвижностью и скоростью релаксации в температурно-временных условиях процесса электроформования, которые зависят от молекулярной массы полимера.

Время релаксации оценивали по формуле, предложенной Зиммом [11]:

$$\theta_z = \frac{aM[\eta]\eta_s}{RT}, \quad (4)$$

где a – константа, для хороших растворителей равна ~ 1.0 (для θ -растворителя ~ 0.43), M – молекулярная масса, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, η_s – вязкость растворителя, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Следует отметить, что выражение (4) для оценки времени релаксации в такой форме используется для разбавленных и полуразбавленных растворов, а для концентрированных растворов значение времени релаксации по сравнению с разбавленными растворами будет несколько занижено.

По характеристической вязкости растворов

было рассчитано время релаксации и показано, что с увеличением молекулярной массы ПВП оно возрастает. Начиная с ММ равной $160 \cdot 10^3$ Да и более время релаксации становится сопоставимым со скоростью деформирования при формировании волокон, что приводит к развитию и сохранению ориентационных эффектов в волокне [1]. С увеличением времени релаксации можно предполагать, что степень ориентации макромолекулярных клубков в волокне будет возрастать. Следовательно, при ММ равной $360 \cdot 10^3$ и $1300 \cdot 10^3$ Да достигается максимальная ориентация молекул полимера в волокне. При дальнейшем увеличении ММ ориентация может снижаться вследствие возрастания кооперативного эффекта, связанного с зацеплениями макромолекул полимера. С увеличением молекулярной массы возрастает время релаксации, что способствует сохранению ориентированной высокопрочной структуры волокна и, соответственно, устойчивости процесса формирования.

О молекулярной подвижности можно также судить по изменению температуры стеклования ПВП при варьировании значений ММ (таблица 2). Как видно из приведенных данных, с увеличением ММ повышается $T_{ст}$ и до ММ $\approx 60 \cdot 10^3$ Да молекулярная подвижность достаточно высока, что приведет к дезориентации макромолекул и нестабильности процесса формирования волокна.

Об ориентации полимера можно судить по значению модуля упругости полимерных ориентированных волокон, полученных

методом ЭФВ, который в ~10 раз больше по сравнению с модулями волокон, формируемых традиционными методами [10].

Для процесса ЭФВ использовали растворы ПВП в этиловом спирте с разными концентрациями – меньше и равными $C_{кр}$, отличающиеся структурной организацией полимера в растворе.

В табл. 3 приведены основные характеристики растворов ПВП с различными молекулярными массами и исследуемые режимы получения волокон. Концентрации растворов выбирали, исходя из значения $C_{кр}$, напряжение на электродах соответствовало значениям, при котором ЭФВ-процесс идет стабильно.

Таблица 3. Характеристики растворов ПВП и параметры электроформования.

ММ, Да	Характеристики растворов ПВП и параметры формования волокон						
	С _{кр} , об. %	С, об. %	η, Па·с	U, кВ	Q см ³ /с	d (капли), мкм	d (волокна), мкм
8·10 ³	48	50	2.88	20.6	8.53·10 ⁻⁴	1.3±0.8	не формируются
60·10 ³	36	25	0.251	19.0	9.19·10 ⁻⁴	1.5±0.8	не формируются
		45	6.20	13.7	1.38·10 ⁻⁴	—	1.3±0.4
360·10 ³	16	5	0.470	13.9	1.37·10 ⁻³	2.3±1.0	не формируются
		15	4.27	12.7	6.96·10 ⁻⁴	—	2.0±0.3
1300·10 ³	12	3	0.219	12.7	8.23·10 ⁻⁴	2.0±0.8	не формируются
		14	6.80	11.0	5.81·10 ⁻⁴	—	1.9±0.28

При молекулярных массах ПВП менее 60·10³ Да, образуются капли и волокна нестабильные по диаметру, а также большой расход полимера. При ММ = 160 кДа уже образуются волокна, стабильные по диаметру.

При значениях концентраций растворов $C < C_{кр}$ и низких вязкостях для каждой марки ПВП при всех исследованных молекулярных массах, как правило, при формовании образуется аэрозоль со средним диаметром капель 1 – 2.5 мкм. В случае ПВП с ММ = 360 кДа и $C = 5$ об. % наблюдается образование капель и коротких

дискретных волокон. Значение средних диаметров капель (1.5-2.5 мкм) в зависимости от молекулярной массы ПВП практически не изменяется и укладывается в погрешность измерения оптического микроскопа. Кривая распределения капель аэрозоля по размерам представлена на рис. 6.

Распределение по диаметрам капель различается и зависит от ММ полимера. С увеличением молекулярной массы ПВП кривая распределения капель по диаметрам несколько сглаживается.

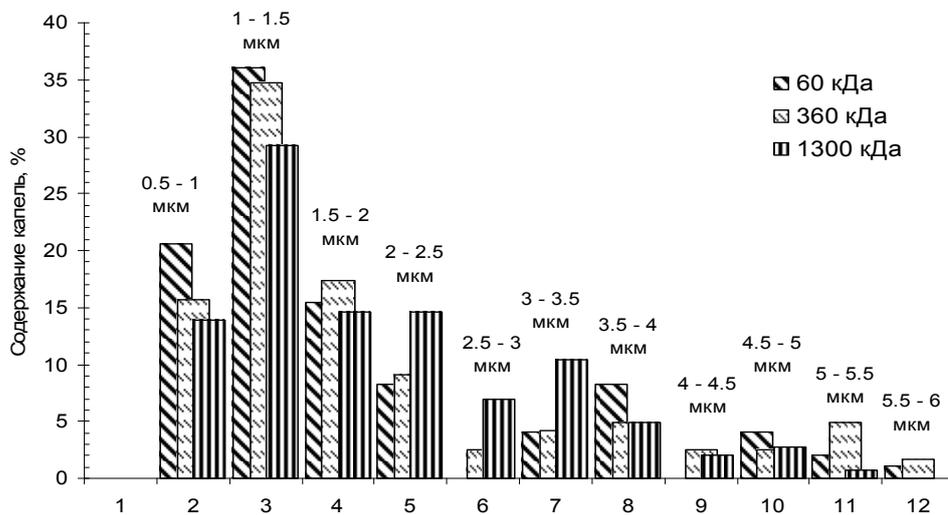


Рис 6. Распределение капель аэрозоля ПВП по диаметрам.

Устойчивый процесс получения волокон из растворов ПВП наблюдается при концентрациях, равных и более $C_{кр}$. Однако при молекулярных массах менее 160·10³ Да получить бездефектные волокна не удастся даже при концентрациях растворов более $C_{кр}$. Волокна имеют включения капель и нестабильны по диаметру. При ММ

полимера равной и более 360·10³ Да процесс формования становится устойчивым и удается получить достаточно стабильные по размерам волокна. Наилучшие результаты достигаются при использовании ПВП с ММ равной 1300·10³ Да и концентрации раствора $C = C_{кр}$ (14 об. %). Средние диаметры волокон и их стандартные

отклонения показывают, что молекулярная масса ПВП практически не оказывает влияния на средний диаметр волокон, наблюдается лишь тенденция к его увеличению с ростом ММ. Следует отметить, что диаметры капель аэрозоля и волокон практически одинаковые.

Распределение волокон по диаметрам представлено на рисунке 7. С увеличением молекулярной массы полимера распределение диаметров волокон сужается. Самое узкое распределение для волокон наблюдается у ПВП с $ММ = 1300 \cdot 10^3$ Да.

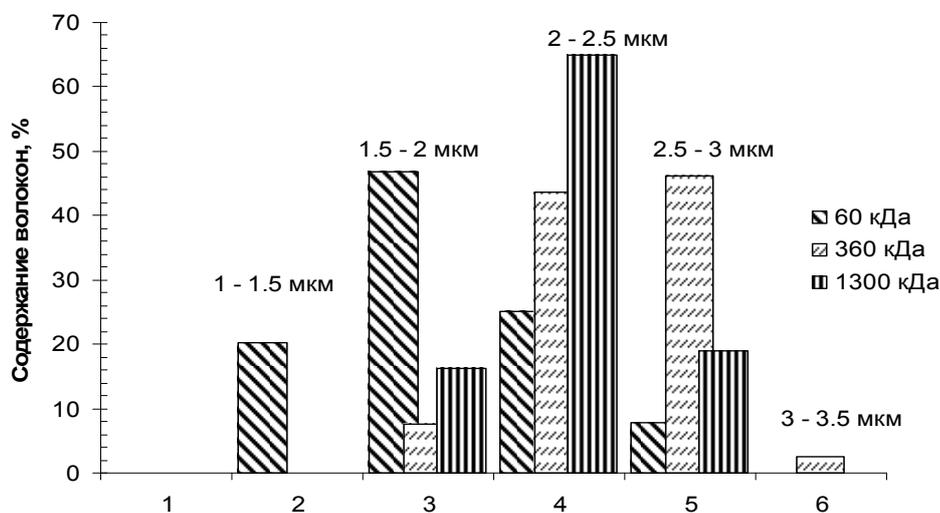


Рис. 7. Распределение волокон по диаметрам в зависимости от молекулярной массы ПВП.

Методом ЭФВ из растворов были получены ультратонкие ПВП волокна и волокнистые нетканые материалы, которые могут быть использованы для биосенсоров, фотоинициаторов, аккумуляторных батарей, газовых сенсоров и комплексообразователя с различными металлами [1, 2].

Таким образом, в результате проведенной работы установлены критические значения концентраций и ММ поли-N-винилпирролидона в этаноле для проведения устойчивого процесса

электроформования волокна. Определена связь ММ с критической концентрацией и вязкостью растворов, технологическими параметрами процесса и диаметрами волокон.

Показано, что наиболее стабильные ультратонкие ориентированные волокна с диаметром 1.6-2.3 мкм и нетканые материалы на их основе можно получать методом электроформования из раствора при использовании ПВП с ММ более $360 \cdot 10^3$ Да при концентрации раствора с $C = C_{кр}$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). – М.: Нефть и газ, 1997. 231 с.
2. Andradý A.L. Science and technology of polymer nanofibers. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. 403 p.
3. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.-E., Lim T.-S. An introduction to electrospinning and nanofibers. – Singapore: World Scientific Publishing, 2005. 382 p.
4. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный мир, 1999. 544 с.
5. Mark J.E. Polymer data handbook. – New York: Oxford University Press, 1999. 1012 p.
6. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. – М.: Наука, 1970. 150 с.
7. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Научный мир, 2007. 576 с.
8. Kwaambwa H.M., Goodwin J.W., Hughes R.W., Reynolds P.A. Viscosity, molecular weight and concentration relationship by 298K of low molecular weight *cis*-polyisopren in a good solvent // Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 2007. V. 294. P. 14–19.
9. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров / Под ред. А.М. Ельяшевича. – Л.: Химия, 1990. С. 59, 126–129.
10. Arinstein A. Confinement of supermolecular structure inside of polymer and oligomer nanofibers // Сб. статей X Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2009». – Волгоград, 2009. С. 5–27.
11. Teraoka I. Polymer solution: An introduction to physical properties. – New York: John Wiley & Sons, 2002. 332 p.