

К 150-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В.И. ВЕРНАДСКОГО

УДК 532.5.522:677.494.6

**ВЛИЯНИЕ РАВНОМЕРНОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ,
НА ИХ СВОЙСТВА****П.М. Щуров, аспирант, *Ю.Н. Филатов, руководитель научно-технического
центра, *И.Ю. Филатов, младший научный сотрудник***кафедра Химии и технологии переработки эластомеров МИТХТ им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119571 Россия***ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 105064 Россия**e-mail: mr.paulo@rambler.ru*

Изучено влияние структуры и типа подложки на равномерность волокнистых материалов, получаемых методом электроформования. Показано, что тип материала подложки оказывает значительное влияние на свойства волокнистых материалов.

Ключевые слова: полиамид, электроформование, нановолокна, подложка.

Введение

В последние 20 лет в мире наблюдается всплеск интереса к методу электроформования (electro-spinning) волокнистых материалов из растворов [1]. Развивается и промышленное производство таких материалов [2].

Известные компании в области получения нетканых материалов, такие как: Donaldson, 3M, Hollingsworth & Vose, Froydenberg, Faintech, Colon и др. активно развивают собственное производство нановолокнистых материалов [3].

Значительная доля волокнистых материалов, полученных этим методом, применяется в области фильтрации воздушных и газовых сред от взвешенных частиц [4]. Современный уровень развития техники предъявляет все более жесткие требования к чистоте используемого воздуха и газов. Поэтому наблюдается устойчивый рост потребности в фильтрующих материалах как для грубой очистки (автомобильные фильтры, системы приточной вентиляции), так и для HEPA- и ULPA-фильтрации в чистых помещениях в электронной, медицинской и другой промышленности [5].

Нановолокнистые материалы обладают повышенной эффективностью улавливания частиц по сравнению с неткаными материалами, получаемыми традиционными методами. При этом они имеют значительно меньшую массу слоя волокон и, следовательно, не имеют конструктивных свойств. Это обуславливает необходимость использования различных подложек, выступающих в качестве конструктивной основы при производстве аналитических и фильтрующих материалов [4].

Опыт производства нановолокнистых материалов свидетельствует [6] о том, что тип используемой конструктивной основы (подложки) оказывает влияние на эксплуатационные свойства этих материалов. В частности, невооруженным глазом видно дублирование нановолокнистым материалом структуры конструктивной основы (подложки) и ее дефектов.

Литературные данные показывают [7], что это может негативно сказываться на свойствах нановолокнистых аналитических и фильтрующих материалов.

Существенное внимание равномерности материалов уделяется и в традиционной технологии текстильных материалов. Так неравномерность текстильных материалов по поверхностной плотности является одним из наиболее существенных факторов, определяющих их потребительское качество и экономические показатели процессов производства [8].

Однако анализ литературы в области электроформования [4, 7, 9] выявляет недостаточное внимание к данной проблеме и отсутствие целенаправленных исследований. Поэтому представляется актуальным проведение исследования влияния равномерности волокнистых материалов, получаемых методом электроформования, на их свойства.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования был выбран нетканый композиционный материал (НКМ), имеющий применение в области фильтрации воздушных и газовых сред от взвешенных частиц. В данном нетканом композиционном материале были использованы два элемента:

1) конструктивная основа (подложка);

2) покровный слой из нетканого материала, получаемый методом электроформования из раствора, имеющий применение в области фильтрации воздушных и газовых сред от взвешенных частиц.

Для исследования влияния равномерности волокнистых материалов, получаемых методом электроформования, на их свойства были выбраны наиболее распространенные и широко используемые виды конструктивной основы (подложки), такие как:

- полипропиленовый спанбонд (ТУ 8390-002-71242729-2005) – нетканый материал, полученный из полипропиленовых волокон с

диаметром 20-50 мкм по технологии спанбонд (основа №1);

- полипропиленовый спанбонд с антистатиком – нетканый материал, полученный из полипропиленовых волокон с диаметром 20–40 мкм по технологии спанбонд и обработанный антистатиком (основа №2);

- фильтрокартон – материал, состоящий преимущественно из растительных волокон с диаметром 5–30 мкм. В качестве сырья для производства фильтрокартона используются целлюлозные волокна (основа №3);

- термоскрепленный полипропиленовый мульт-блаун (melt blown) – нетканый материал, полученный из полипропиленовых микроволокон толщиной 10–50 мкм, характеризуется значительным эффектом фильтрации, адсорбции и изоляции (основа №4);

- материал ФП (фильтры Петрянова) типа РФМ (рулонный материал фильтрующий) из хлорированного поливинилхлорида – нетканый материал из ультратонких волокон хлорированного поливинилхлорида с диаметром 1–10 мкм, получаемый методом электроцентрического формования из раствора полимера, нанесенный на марлевую подложку (основа №5) [10];

- проклеенный материал из вискозных и полиэфирных волокон (клеевой состав на основе ПВА) – нетканый материал, полученный из вискозных и полиэфирных волокон с диаметром 10–30 мкм способом проклейки составом на основе ПВА (основа №6).

- полиэфирный спанбонд (нерельефный) – нетканый материал, полученный из полиэфирных волокон с диаметром 20–30 мкм по технологии спанбонд (основа №7).

Данные типы подложек наиболее часто используются в промышленном получении волокнистых материалов методом электроформования [6].

На конструкционную основу (подложку) различного вида были нанесены методом электроформования покровные слои из трех видов нетканого волокнистого материала (НМ):

- волокнистый материал на основе полиамида (ПА-6) с диаметром волокон 50–150 нм, полученный из 20% раствора (динамическая вязкость 2 Па*с) в смеси растворителей: муравьиная кислота/уксусная кислота в соотношении 70/30 % мас. (НМ-1);

- волокнистый материал из смеси хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) и бутадиен-нитрильного каучука (СКН-26) в соотношении 70/30 % мас. с диаметром волокон 150–300 нм, полученный из 12% раствора (динамическая вязкость 0.16 Па*с) в смеси растворителей: бутилацетат/диметилформ-амид/этиловый спирт в соотношении 70/25/5 % мас. с добавкой 2 г/л электролита LiCl (НМ-2);

- волокнистый материал из смеси фторо-

пласт (Ф-42) и фторкаучука (СКФ-26) в соотношении 80/20 % мас. с диаметром волокон 100–200 нм, полученный из 6% раствора (динамическая вязкость 0.3 Па*с) в смеси растворителей: этилацетат/диметилформамид в соотношении 50/50 % мас. с добавкой 1 г/л электролита ТВАI (НМ-3).

Волокнистые материалы были получены методом электроформования как по традиционной капиллярной технологии [1, 4, 5, 11, 12], так и по технологии nanospider [13].

Nanospider – это запатентованная технология безкапиллярного высоковольтного электроформования волокон (ЭФВ) со свободной поверхности жидкости. Реализация данной технологии стала возможной благодаря открытию возможности формировать конусы Тейлора с последующим потоком материала не только на кончике капилляра, но и на поверхности тонкой пленки полимерного раствора.

Технология Nanospider предусматривает:

- Высокую производительность и масштабируемость;
- Высокую однородность диаметров волокон и полотна;
- Экономичную эксплуатацию и простое техническое обслуживание;
- Разнообразие используемых полимеров и подложек.

Исследование структуры волокнистых материалов проводилось методами оптической и электронной микроскопии, с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM1000. Определение эксплуатационных свойств волокнистых материалов проводилось путем оценки гидродинамического сопротивления и эффективности фильтрации на стенде фирмы TSI Automated filter tester 3160. В качестве аэрозоля использовались частицы соли NaCl диаметром 0.02–0.4 мкм, линейная скорость воздушного потока 50 см/с.

Результаты и их обсуждение

Анализ экспериментальных образцов, изменяемых в области фильтрации воздушных и газовых сред от взвешенных частиц, позволил выявить, что в зависимости от морфологических характеристик поверхности нетканых материалов, выступающих в качестве конструкционной основы (подложки) нетканых композиционных материалов (НКМ), может формироваться покровный слой с равномерным и неравномерным распределением непрерывных волокон.

Равномерный материал можно получить только на идеально гладких поверхностях, таких как полированный металл, стекло, пленка. Наиболее предпочтительной поверхностью для данных целей является стекло. Полированная металлическая поверхность может содержать дефекты в виде царапин, поверхность пленки

может иметь заломы. Все эти факторы будут оказывать негативное влияние на равномерность получаемого на данных поверхностях материала. Стеклоянная поверхность имеет достаточно гладкую поверхность и по сравнению с вышеописанными поверхностями (полированный металл, пленка) практически не имеет дефектов на своей поверхности.

При получении равномерного материала на гладкой поверхности возникает ряд проблем. Главная проблема заключается в том, что гладкая поверхность является непроницаемой, и исследовать полученный покровный слой совместно с гладкой поверхностью не представляется возможным. Для того чтобы исследовать получаемый материал, его необходимо переложить с непроницаемой гладкой поверхности на проницаемую поверхность – это вторая проблема. Переложить подобным образом материал, не повредив его, практически невозможно. Это связано с низкими прочностными свойствами тонкого покровного слоя.

Устранить препятствия в исследовании «идеального» материала позволяет антиадгезионный слой (рис. 1). В качестве антиадгезионного слоя используется тонкий слой хрупких полистирольных волокон (диаметр – 300 нм, масса единицы площади – 0.1 г/м²).

Для исследования методом оптической микроскопии волокнистый материал отделялся от подложки и переносился на предметное стекло.

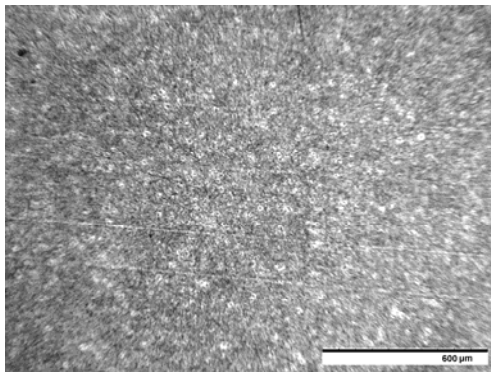


Рис. 1. Нетканый материал, полученный на многокапиллярной установке барабанного типа на основе ХПВХ и СКН-26; конструкционная основа (подложка) – металл.

Анализ экспериментальных данных выявил, что при нанесении нетканого материала методом электроформования, укладка волокон покровного слоя на конструкционную основу (основа № 1–6) может осуществляться двумя способами, формируя два вида неравномерности.

Первый вид неравномерности связан с концентрацией волокон нетканого материала, наносимого на подложку методом ЭВФ, по волокнам конструкционной основы.

На рис. 2 схематично изображено распределение волокон покровного слоя на подложке при неравномерности первого типа (НР-1), отделены зоны, где поток воздуха проходит незначительно.



Рис. 2. Схема перекрытия нетканого волокнистого материала поверхности подложки при неравномерной укладке волокон покровного слоя (первый вид неравномерности).

На подложке (основа №6) отчетливо видно, что волокна (НМ-2) покровного слоя ориентировано уложены вдоль волокон подложки (рис. 3).

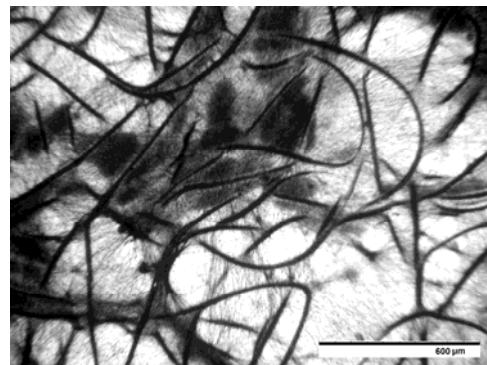


Рис. 3. Формирование НКМ с неравномерным распределением волокон покровного слоя первого вида (подложка – основа № 6, покровный слой – НМ-2).

Второй способ связан с концентрацией волокон покровного слоя между волокнами конструкционной основы (подложки).

На рис. 4 схематично изображено распределение волокон на подложке при неравномерности второго типа (НР-2), отделены зоны, где поток воздуха затруднен.

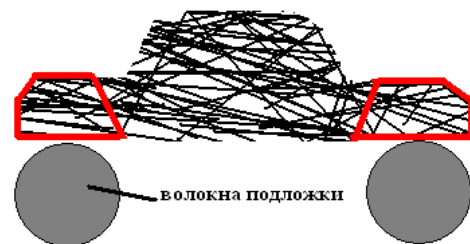


Рис. 4. Схема перекрытия площади волокнистого материала при укладке волокон вторым способом.

Укладка волокон вторым способом отчетливо прослеживается на подложке (основа №1) (рис. 5).

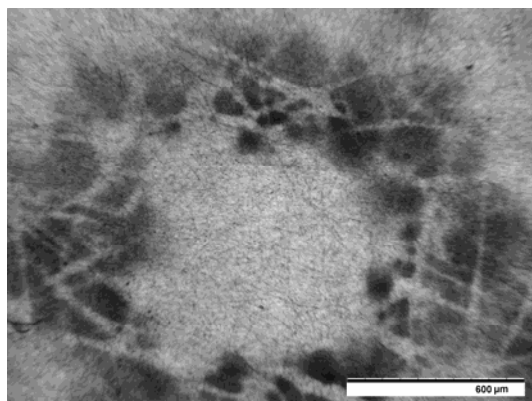


Рис. 5. Формирование НКМ с неравномерным распределением волокон покровного слоя второго типа (подложка – основа №1, покровный слой – НМ-2).

Конструкционная основа №5 (подложка), изготовленная из хлорированного поливинил-

хлорида, имеет ворсистую поверхность и высокий электростатический заряд, вследствие чего нетканый материал не имеет четкой закономерности укладки волокон и его сложно отнести к определенному типу неравномерности.

В качестве примера в таблице приведены экспериментальные данные по исследованию укладки волокон нетканого материала на основе ХПВХ и СКН-26 на конструкционной основе (основа № 1–6).

Все установленные виды укладки волокон нетканого материала на основе ХПВХ и СКН-26 на конструкционной основе (основа № 1–6) также наблюдались для рассмотренных в работе нетканых материалов, наносимых методом электроформования (НМ-1 и НМ-3).

Для дальнейших исследований фильтрующих свойств покровного слоя из нетканого материала были отобраны конструкционные основы (подложки), оказывающие наиболее значительное влияние на укладку волокон.

Тип распределения волокон нетканого материала по поверхности подложки

Нетканый материал	Виды подложек – основ, предназначенных для изготовления фильтрующих материалов					
	Основа №1	Основа №2	Основа №3	Основа №4	Основа №5	Основа №6
НМ-2	НР-2	НР-1	НР-1	НР-2	-	НР-1

Для исследования влияния конструкционной основы (подложки) на сопротивление потоку воздуха равномерный нетканый материал (НМ-3) был перенесен на основу №1. Полученный материал был протестирован на гидродинамическое сопротивление в зависимости от массы единицы площади образцов. Полученные данные показали, что суммарное сопротивление слоя волокон с конструкционной основой не

равно сумме сопротивлений конструкционной основы и слоя волокон, измеренных по отдельности. Основа №1 имеет участки, в которых поток воздуха не проходит и, как следствие, не проходит через соответствующие участки в НМ-3. Тем самым увеличивается общее сопротивление материала потоку воздуха (рис. 6).

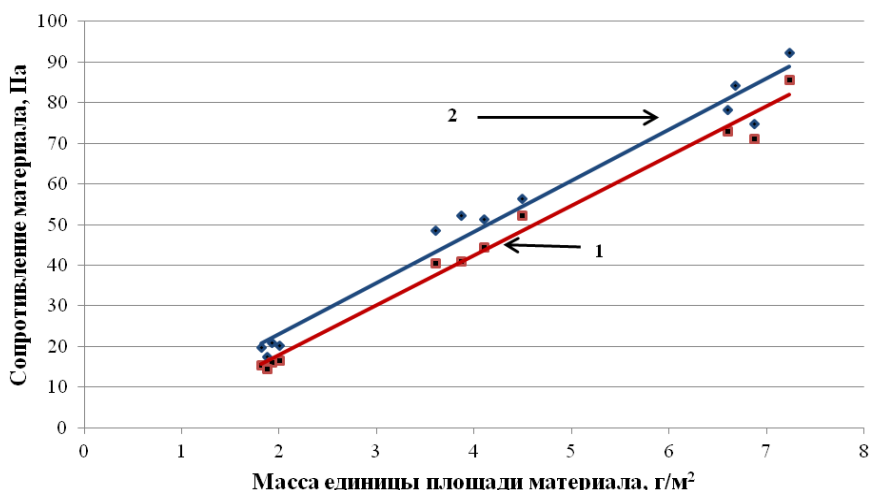


Рис. 6. Влияние толщины покровного слоя и конструкции фильтрующего материала на сопротивление материала потоку воздуха.

(1 – нетканый материал из смеси Ф-42 и СКФ-26, полученный на металлической подложке; 2 – НКМ, где конструкционная основа – полипропиленовый спанбонд, покровный слой – нетканый материал из смеси Ф-42 и СКФ-26).

На рис. 7 показано, что в области малых масс волокна (НМ-2) преимущественно укладываются по волокнам основы №6, что соответствует неравномерности первого вида.

Сопротивление нетканого материала в данном случае меньше по сравнению с сопротивлением равномерного материала, полу-

ченного на металлической поверхности. По мере увеличения массы слоя волокон материал становится более равномерным, это обусловлено тем, что слой волокон начинает более равномерно укладываться на поверхности подложки.

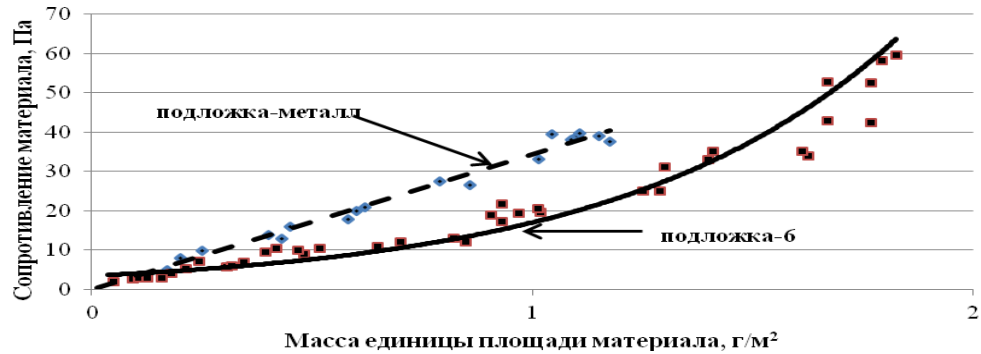


Рис. 7. Влияние толщины покровного слоя и конструкции фильтрующего материала на сопротивление материала потоку воздуха.

(1 – нетканый материал на основе ХПВХ и СКН-26, полученный на металлической подложке, 2 – НКМ, где конструкционная основа – проклеенный материал из вискозных и полиэфирных волокон, покровный слой – нетканый материал на основе ХПВХ и СКН-26).

Исследование влияния равномерности нетканого материала на его фильтрующие характеристики, показало, что слой волокон, нанесенных на основу №1, имеет меньшее сопротивление потоку воздуха относительно равномерного материала. Данный эффект происходит из-за того, что волокна (НМ-2) преимущественно укладываются между элементами структуры подложки, что соответствует неравномерности второго типа. При отделении слоя волокон от основы №1, в местах, где находились непроницаемые для воздуха элементы структуры конструкционной основы (подложки), появляются пустоты, которые уменьшают сопротивление слоя волокон. Слой волокон совместно с основой №1 имеет большее сопротивление потоку воздуха относительно равномерного материала. Это связано с тем, что непроницаемые элементы структуры

основы №1 увеличивают общее сопротивление материала, а слой волокон преимущественно располагается в зоне прохождения воздуха.

Поскольку заряд на волокнах оказывает определяющее влияние на фильтрующие свойства материала, для сравнения нетканого материала с различным типом неравномерности необходимо убедиться в отсутствии заряда на волокнах. Перед проведением исследования фильтрующих свойств все материалы подвергались вылеживанию в течение семи дней. Для оценки заряда на волокнах были измерены фильтрующие свойства НМ-2 на основе №1. Затем нетканый материал был помещен в этиловый спирт и просушен. После этого была проведена серия измерений фильтрующих свойств данного материала в той же точке с интервалом две минуты (рис. 8).

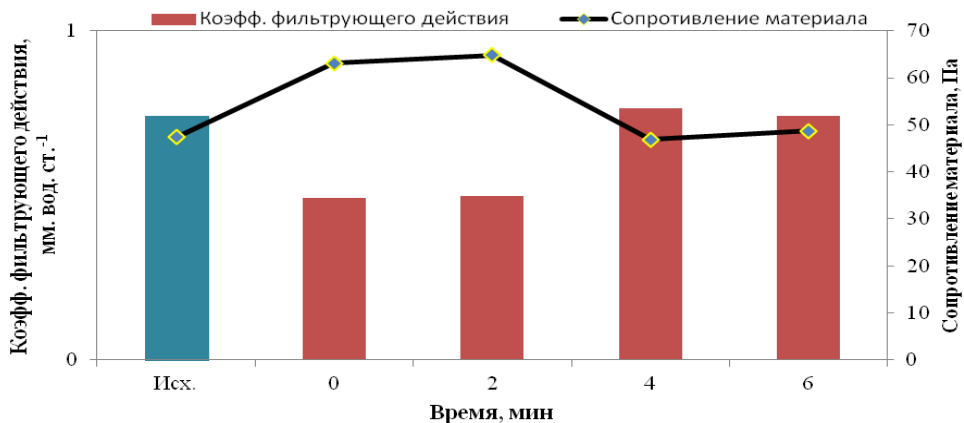


Рис. 8. Зависимость фильтрующих свойств разряженного нетканый материал на основе ХПВХ и СКН-26 от времени, конструкционная основа – полипропиленовый спанбонд (скорость фильтрации 20 см/с, размер частиц – 0.4 мкм).

Из рис. 8 видно, что при первых двух измерениях после разрядки НМ-2 на основе №1 сопротивление возрастает из-за присутствия остатков спирта. В последующих измерениях сопротивление принимает исходное значение, при этом фильтрующие свойства также восста-

навливаются до начального уровня, что свидетельствует об отсутствии заряда на волокнах.

Сравнение НМ-2 на основе №6 и НМ-1 на основе №7 показывает, что фильтрующие свойства НМ-1 лучше, вследствие равномерности данного материала (рис. 9).

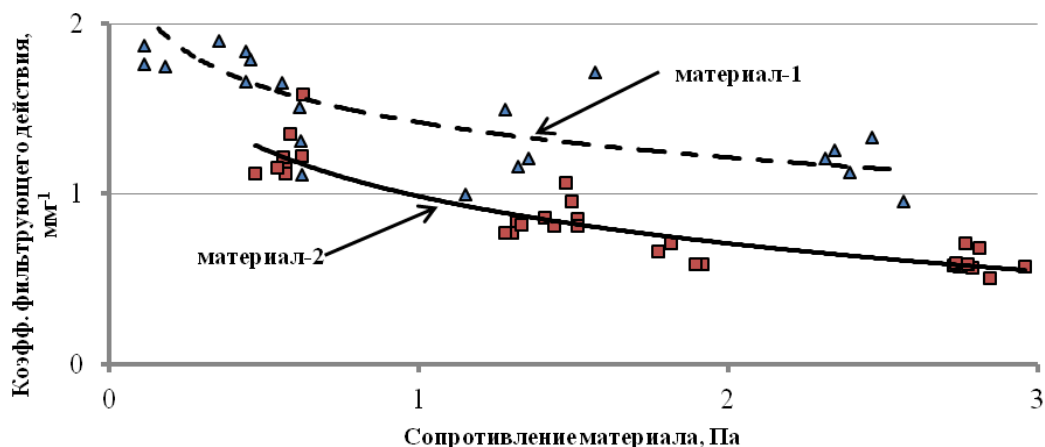


Рис. 9. Влияние сопротивление материала потоку воздуха на фильтрующие свойства НКМ (1 – НКМ, где конструкционная основа – проклеенный материал из вискозных и полиэфирных волокон, покровный слой – нетканый материал на основе ХПВХ и СКН-26; 2 – НКМ, где конструкционная основа – полиэфирный спанбонд, покровный слой – нетканый материал на основе ПА-6, скорость фильтрации – 50 см/с, диаметр частиц – 0.4 мкм).

Заключение

На основании анализа литературы и проведенных исследований можно сделать вывод о том, что конструкционная основа (подложка) как фактор, определяющий способ укладки волокон покровного слоя и вид его неравномерности, оказывает значительное влияние на фильтрующие характеристики НКМ и изделий на его основе.

Исследование сопротивления волокнистых материалов, полученных непосредственно на конструкционную основу (подложку), показало, что способ укладки волокнистого материала может вызывать как уменьшение суммарного сопротивления, в случае укладки волокон преимущественно по волокнам подложки, так и увеличение суммарного сопротивления, в случае укладки волокон преимущественно между волокнами подложки, что негативно

сказывается на фильтрующих характеристиках данных материалов.

Исследование фильтрующих свойств различных НКМ выявило, что равномерные материалы обладают большей эффективностью фильтрации, чем неравномерные, особенно в области низких масс нанесения волокон.

Решения задачи по обеспечению высоких фильтрующих характеристик НКМ можно добиться посредством получения равномерного материала на гладкой поверхности (такой как металл) с последующим нанесением его на конструкционную основу, что значительно усложняет технологический процесс и делает его нерентабельным, или выбором соответствующей конструкционной основы, обеспечивающей получение НКМ с заданными фильтрующими характеристиками и свойствами.

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. 3–18.
2. Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=3701, свободный.
3. Нановолокна: обзор достижений. [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.polymer.ru/letter.php?n_id=3547&cat_id=3&page_id=1, свободный.
4. Filatov Yu., Budyka A., Kirichenko V. Electrospinning of micro- and nanofibers: fundamentals and applications in separation and filtration processes. NY: Begell House Inc publ., 2007. 404 p.
5. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Под ред. В.Н. Кириченко. М.: Нефть и газ, 1997. 298 с.
6. Andrady A. L. Science and technology of polymer nanofibers. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2008. 424 p.

7. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.-E., Lim T.-C., Ma Z. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. Singapore: World Scientific Publishing, 2005. 396 p.
8. Лебедева В.И. Автоматизация компьютерных методов исследования неравномерности двумерных волокнистых материалов : автореф. дис. ... канд. тех. наук. М., 2006. 17 с.
9. Дружинин Э.А. Структурные модификации волокнистых материалов ФП : дис. ... канд. хим. наук. М., 1974. 182 с.
10. Захарьян А.А. Получение высокопрочных материалов ФП и исследование их свойств : дис. ... канд. тех. наук. М., 1983. 185 с.
11. Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Получение нановолокон методом электроформования. М.: Изд-во МГУ, 2010. 83 с.
12. Перепелкин К.Е. Физико-химические основы процессов формования химических волокон. М.: Химия, 1978. 320 с.
13. Elmarco. [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.nano-voлокna.ru/technol/ns-technology/>, свободный.

STUDY ON THE INFLUENCE OF THE UNIFORMITY OF FIBROUS MATERIALS OBTAINED BY ELECTROSPINNING ON THEIR PROPERTIES

P.M. Shchurov [@], *Yu.N. Filatov, *I.Yu. Filatov

Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

** «NIFHI» named after L.Ya. Karpov, Moscow, 105064 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: mr.paulo@rambler.ru

The influence of the structure and substrate type on the uniformity of fibrous materials obtained by electrospinning is studied. It is shown that the type of the substrate material makes considerable impact on the properties of fibrous materials.

Key words: *polyamide, electrospinning, nanofibers, substrate.*

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), ныне Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

• К публикации принимаются материалы на русском и английском языке, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по следующим разделам:

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Математические методы и информационные технологии в химии и химической технологии
- Эколого-экономические проблемы химических технологий.

• Правила для авторов размещены на сайтах: www.mitht.ru/vestnik; www.finechemtech.com, а также в выпуске № 1 за 2013 г.

- Электронные версии статей выходят с февраля 2006 г.
 - Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.
 - Плата за публикации не взимается.
-

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.

Подписано в печать 24.06.2013 г.
Уч.-изд. листов 15,5

Формат 60×90/8
Тираж 500 экз.

Печать цифровая
Заказ 51

Отпечатано с оригинал-макета в типографии ООО «Генезис».
119571, Москва, пр. Вернадского, 86. Тел.: +7(495)434-83-55. www.copysentr.ru