

На правах рукописи

МАТЮШИН АНДРЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЕСКАПИЛЛЯРНОГО
ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ
С ПОВЫШЕННОЙ ГИДРОФОБНОСТЬЮ**

Специальность 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

МОСКВА – 2014

Работа выполнена на кафедре технологии химических волокон и наноматериалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии»

Научный руководитель: **Гальбрайх Леонид Семёнович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Лысенко Александр Александрович**
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Наноструктурные,
волоконистые и композиционные материалы им. А.
И. Меоса» Санкт-Петербургского
государственного университета технологии и
дизайна
Карелина Ирина Маратовна
кандидат химических наук, заведующая
лабораторией регионального сертификационного
центра «Опытное».

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова»

Защита диссертации состоится « 19 » июня 2014 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 при Московском государственном университете дизайна и технологии по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д.33 стр.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии».

Автореферат разослан « ____ » апреля 2014 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Алексанян К.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Актуальность разработки материалов, обладающих гидрофобными свойствами, определяется всё возрастающими потребностями самых различных областей – медицины, производства технического текстиля, строительства, мониторинга окружающей среды.

Перспективным методом получения волокнистых материалов с повышенной гидрофобностью является процесс электроформования (ЭФВ - процесс), обеспечивающий возможность нанесения на поверхность подложки слоя заданной поверхностной плотности, состоящего из нановолокон. Характерные особенности ЭФВ-процесса – возможность использования разнообразного сырья и универсальность его технологического оборудования, позволяющие формировать волокнистые материалы очень широкого ассортимента и назначения, гибкость, обеспечивающая возможность целевого управления микроструктурой получаемого волокнистого материала. Процесс, лежащий в основе получения нановолокон электроформованием, может быть масштабирован, электроформование обладает достаточной воспроизводимостью и удобством, и позволяет прогнозировать и контролировать размер получаемых нановолокон. Особенности структуры и свойств нановолокнистых материалов (НВМ), получаемых при реализации этого процесса, определяют приоритетность сферы и целей применения подавляющей части его продукции.

Разработка полимерных систем, позволяющих получать методом бескапиллярного электроформования материалы с повышенной гидрофобностью, имеет большое значение для создания новых материалов, предназначенных для применения в промышленности, строительстве, медицине и других областях. Это определяет актуальность задачи исследования закономерностей получения волокон нанометрового диапазона из различных полимеров и их смесей способом электроформования и определения областей их применения.

Цель диссертационной работы: Целью работы являлось установление закономерностей электроформования НВМ из растворов гидрофобных синтетических полимеров и их смесей, оценка свойств и возможностей использования полученных материалов.

Для достижения поставленной цели были определены основные задачи:

- изучить комплекс физико-химических свойств растворов гидрофобных синтетических полимеров и их смесей, используемых для электроформования ультратонких волокон;
- установить закономерности фазового разделения в смешанных растворах синтетических полимеров;
- установить особенности электроформования волокон из растворов индивидуальных полимеров и их смесей различного состава и

влияние параметров формовочного раствора на свойства волокнистых материалов, полученных методом электроформования;

- изучить закономерности процессов фильтрации и сорбции с использованием разработанных волокнистых материалов.

Научная новизна работы. В работе впервые:

- разработан способ получения и модифицирования нетканых материалов, с приданием им повышенной гидрофобности за счёт применения полимерных смесей;

- при изучении свойств смесей полимеров и полученных из них волокон установлено существенное влияние даже незначительных добавок определённых полимеров как на свойства формовочного раствора, так и на свойства получаемых материалов;

- установлена технологическая совместимость ряда несовместимых термодинамически полимеров в растворе, позволяющая переработать их по технологии бескапиллярного электроформования Nanospider™;

- методом сканирующей электронной микроскопии установлен факт получения материалов с композиционной структурой путём смешения термодинамически несовместимых полимеров, что позволяет дополнительно увеличить гидрофобные свойства за счёт повышения шероховатости поверхности получаемых волокон.

Практическая значимость:

Процесс электроформования растворов гидрофобных полимеров и их смесей позволит получить субмикро- и нановолокнистые материалы для применения в качестве фильтров и мембран с регулируемыми в широком диапазоне специфическими свойствами за счёт изменения типа волокнообразующих полимеров, диаметра и морфологии волокон.

Установлены закономерности получения волокнистых материалов из термодинамически несовместимых смесей полимеров на установке бескапиллярного электроформования. Методом электроформования из растворов полимеров и их смесей получены волокнистые материалы, обладающие повышенной гидрофобностью. Показана эффективность применения полученных материалов в процессах фильтрации и сорбции.

Работа проводилась в соответствии с основными направлениями научных исследований кафедры технологии химических волокон и наноматериалов ФГБОУ ВПО МГУДТ, в рамках темы № 12-621-45 «Разработка принципов получения наноструктурированных функционально активных полимерных материалов», выполняемой по государственному заданию Министерства образования и науки РФ (2011 г. проект № 3.1305.).

Личный вклад автора Вклад автора заключается в проведении анализа литературных данных по теме диссертации, определении совместно с ру-

ководителем задач и путей их решения, выполнении эксперимента по получению и исследованию свойств растворов индивидуальных полимеров и их смесей, а также нано- и субмикроволокнистых материалов, полученных из этих растворов и смесей методом бескапиллярного электроформования; в обобщении полученных результатов, подготовке результатов, подготовке публикаций по работе и написании диссертации.

Представленные в диссертации результаты получены лично автором в процессе проведения анализа литературных источников по теме диссертации, экспериментов по получению волокнистых материалов из смесей синтетических полимеров, изучения их морфологии, гидрофобных, сорбционных и фильтрующих свойств.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 2 в научных журналах из перечня ВАК.

Апробация работы. Материалы диссертации обсуждались и докладывались на: VII Всероссийской студенческой олимпиаде и семинаре с международным участием «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы» (Санкт-Петербург, 2011), Международной научно-практической конференции и школе молодых учёных «Нано-, био-, информационные технологии в текстильной и лёгкой промышленности» (Иваново, 2011), Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Москва, 2011), IV Всероссийской конференции по химической технологии (Москва, 2012), Международной научно-технической конференции «Современные наукоёмкие технологии и перспективные материалы текстильной и лёгкой промышленности» (Иваново, 2013).

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 172 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментального раздела с обсуждением результатов, методического раздела, выводов, списка цитируемой литературы из 185 ссылок. Работа содержит 15 таблиц, 65 рисунков, 1 приложение на 16 страницах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, определены цели и задачи, сформулированы научная новизна и практическая значимость. **Литературный обзор** посвящён рассмотрению явления гидрофобности и основных методов, применяющихся в настоящее время для получения гидрофобных материалов, а также описанию процесса электроформования, как эффективного и простого метода получения гидрофобных материалов. Обзор включает также сведения о способах и особенностях получения гидрофобных поверхностей различными методами и возможных областях их применения. В **мето-**

дическом разделе охарактеризованы использованные коммерческие образцы синтетических карбоцепных полимеров – сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида (Ф-42В), полистирола и сополимера стирола и акрилонитрила (САН), а также методики приготовления и исследования растворов индивидуальных полимеров и их смесей в различном соотношении и электроформования nano- и субмикроволокнистых материалов: капиллярная и ротационная вискозиметрия, определение термодинамической совместимости, определение поверхностного натяжения, нефелометрия, кондуктометрия, определение воздухопроницаемости, краевых углов смачивания, поверхностной плотности, пенетрометрия, термогравиметрический анализ, ЯМР-релаксометрия, сканирующая электронная микроскопия, оценка эффективности сорбции и воздушной фильтрации. Для обработки полученных результатов использовали компьютерные программы MathCad, Microsoft Excel, Origin 8E. В **экспериментальном разделе** исследованы свойства разбавленных и концентрированных растворов индивидуальных полимеров и их смесей, выявлены закономерности процесса получения nano- и субмикроволокнистых материалов из растворов индивидуальных синтетических карбоцепных полимеров и их смесей методом бескапиллярного электроформования, изучены поверхностные и объёмные свойства nano- и субмикроволокнистых материалов и плёнок аналогичного состава, охарактеризована эффективность полученных материалов в процессах фильтрации аэрозолей, их воздухопроницаемость, водоупорность, поверхностная плотность и сорбционные свойства.

1 Исследование термодинамической совместимости полимерных смесей

Установлено, что согласно расчётам по теории Смолла-Ван-Кревелена из всех рассмотренных комбинаций, растворимость может быть гарантированно реализована только в случае раствора фторопласта Ф-42В в ДМФА ($k^0 \leq 1,2 \text{ кал} \times \text{см}^{-3}$). Наименее качественным по отношению к исследованным полимерам из выбранных растворителей является ДМСО, особенно в случае полистирола и САН (табл. 1).

Табл. 1 – Результаты расчёта параметров растворимости и константы k^0

Растворитель	Полимер	δ_s	δ_p	k^0
ДМФА	Ф-42В	11,8	11,06	0,55
ДМСО		13,03		1,48
ДМФА	ПС	11,8	9,13	7,13
ДМСО		13,03		15,21
ДМФА	САН	11,8	10,07	2,99
ДМСО		13,03		8,76

Значения констант уравнения теплоты смешения полимеров и растворителей k^0 для разных полимеров и одинаковых растворителей разнятся либо сильно, либо умеренно, в зависимости от конкретного растворителя, на основании чего сделан вывод об ограниченной совместимости или полной несовместимости полимеров в растворах в выбранных растворителях. На основании расчётных данных показано, что ДМСО является гораздо более худшим растворителем по отношению ко всем выбранным полимерам по сравнению с ДМФА. Наибольшая совместимость может быть обеспечена при использовании в качестве растворителя ДМФА, а в качестве полимеров – САН и Ф-42В.

С целью определения состава и уровня концентраций компонентов, влияющих на вязкостные характеристики растворов, исследованы концентрационные зависимости вязкости разбавленных растворов в ДМФА полистирола, САН, Ф-42В и их смесей, экстраполяцией которых на нулевую концентрацию были определены значения характеристической вязкости и константы Хаггинса (табл. 2).

Табл. 2 – Характеристика растворов в ДМФА индивидуальных полимеров и их смесей

Состав	Соотношение компонентов	Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл/г	Константа Хаггинса k_H
Ф-42В	-	2,25	0,40
ПС	-	0,39	0,82
САН	-	0,51	0,19
Ф-42В : ПС	90:10	1,98	-
Ф-42В : ПС	50:50	1,41	-
Ф-42В : ПС	10:90	0,4	-
Ф-42В : САН	90:10	2,2	-
Ф-42В : САН	50:50	1,7	-
Ф-42В : САН	10:90	0,58	-

При оценке совместимости пар полимеров Ф-42В : ПС и Ф-42В : САН в разбавленных растворах путём сопоставления экспериментальных зависимостей $\eta_{уд}/C = f(C)$ и рассчитанных по правилу аддитивности показано положительное отклонение экспериментальных значений от расчётных, что свидетельствует о несовместимости полимеров даже в разбавленных растворах.

Для подтверждения выводов, полученных в результате расчёта, для прямой оценки совместимости полимеров в растворах, предназначенных для электроформования, был применён метод Добри и Бойер-Ковеноки.

Согласно данным нефелометрии (табл. 3), смеси полимеров являются термодинамически несовместимыми, так как оптическая плотность смеси по-

лимеров той же концентрации, что и индивидуальные полимеры, существенно выше оптической плотности растворов индивидуальных полимеров.

Табл. 3 – Показатели оптической плотности A растворов индивидуальных полимеров и их смесей

Состав 7%-ого раствора в ДМФА	Соотношение компонентов	Оптическая плотность A при 550 нм
Ф-42В	-	0,02
ПС	-	0,135
САН	-	0,09
Ф-42В : ПС	90:10	1,894
Ф-42В : ПС	50:50	1,880
Ф-42В : ПС	10:90	1,306
Ф-42В : САН	90:10	1,810
Ф-42В : САН	50:50	1,598
Ф-42В : САН	10:90	1,238

Для уточнения границ совместимости полимерных смесей в растворе проводилось экспериментальное исследование фазового разделения в трёхкомпонентных системах полимер-полимер-растворитель. Определялись «точки помутнения» - скачкообразное изменение оптической плотности растворов в процессе испарения растворителя из 2%-ных растворов смесей полистирола с фторопластом и САН с фторопластом в общем растворителе – ДМФА.

Начало фазового разделения определяли графически на зависимостях $A_{550} = f(C)$, где A_{550} - оптическая плотность раствора при длине волны $\lambda = 550$ нм, C – суммарная концентрация полимеров в смеси. Полученные данные были использованы для построения фазовых диаграмм трёхкомпонентных систем (рис. 1).

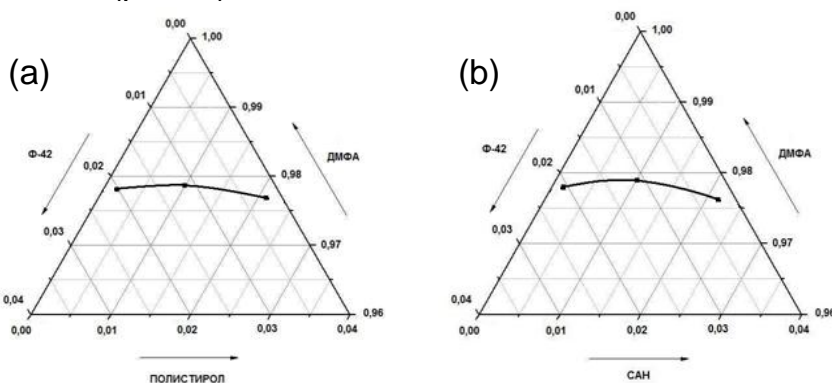


Рис. 1 - Фазовые диаграммы трёхкомпонентных систем: (a) - Ф-42В-ПС-ДМФА; (b) - Ф-42В-САН-ДМФА

Определена область составов, внутри которой смеси используемых полимеров остаются гомогенными. Установлено, что область гомогенности для

обеих систем является крайне узкой (менее 3% масс). Тем не менее, технология бескапиллярного электроформования Nanospider™ не исключает возможности переработки растворов смесей термодинамически несовместимых полимеров.

2 Изучение свойств формовочных растворов индивидуальных полимеров и их смесей

Важной реологической характеристикой при выборе рабочих концентраций формовочных растворов является точка кроссовера. Непрерывная, способная передавать усилие сетка зацеплений, возникающая при переходе через точку кроссовера, обеспечивает при деформации раствора первичной струи под воздействием напряжения сохранение её целостности, непрерывности и стабильности процесса её формирования.

С целью экспериментального установления концентрации кроссовера C^* исследована зависимость изменения вязкости от концентрации и состава раствора (табл. 4).

Состав	Соотношение компонентов	Концентрация кроссовера C^* , %
Ф-42В	-	5,1
ПС	-	22,3
САН	-	23,0
Ф-42В : ПС	90:10	5,4
Ф-42В : ПС	50:50	10,0
Ф-42В : ПС	10:90	18,3
Ф-42В : САН	90:10	5,4
Ф-42В : САН	50:50	8,7
Ф-42В : САН	10:90	17,7

Табл. 4 – Значения концентрации кроссовера для растворов индивидуальных полимеров и их смесей

Наименьшими значениями концентрации кроссовера обладают растворы фторопласта Ф-42В, а также растворы полимерных смесей с его высоким содержанием.

Наиболее высокие значения концентрации кроссовера характерны для растворов полистирола и САН и растворов полимерных смесей с их высоким содержанием, что, очевидно, обусловлено как низким сродством данных полимеров к растворителю, так и их существенно меньшей по сравнению с Ф-42В молекулярной массой.

На основании полученных данных и рекомендаций производителя установки бескапиллярного электроформования Nanospider™ NS LAB 200S для каждой конкретной системы были определены значения концентрации формовочных растворов (табл. 5).

Состав	Соотношение компонентов	Концентрация, %
Ф-42В	-	7,0
ПС	-	29,8
САН	-	30,5
Ф-42В : ПС	90:10	7,53
Ф-42В : ПС	50:50	12,61
Ф-42В : ПС	10:90	25,52
Ф-42В : САН	90:10	7,62
Ф-42В : САН	50:50	13,37
Ф-42В : САН	10:90	27,1

Табл. 5 – Концентрации растворов индивидуальных полимеров и их смесей, выбранные для электроформования

С целью оценки изменений структуры формовочных растворов различного состава в условиях их деформирования были исследованы реологические свойства

растворов в ДМФА индивидуальных полимеров (Ф-42В, ПС, САН) и их смесей в выбранных для электроформования концентрациях. Согласно полученным данным, все растворы исследованных полимеров и их смесей представляют собой псевдопластичные жидкости, вязкость которых снижается при повышении скорости сдвига. По величине максимальной ньютоновской вязкости η_0 растворы исследованных полимеров располагаются: САН ($\eta_0=0,6$) > Ф-42 ($\eta_0=0,4$) > ПС ($\eta_0=0,3$). Это объясняется как разной гибкостью полимерной цепи и термодинамическим сродством по отношению к растворителю, так и разной молекулярной массой полимеров. При этом растворы Ф-42 и ПС в области умеренных градиентов скорости (до значений $\lg \dot{\gamma} \sim 1,5...1,6$) обладают сравнительно устойчивой структурой, в то время как разрушение структуры раствора САН начинается уже при величине $\lg \dot{\gamma} \sim 1$.

Наименьшей устойчивостью структуры в изученной области градиентов скорости обладают растворы САН (изменение вязкости составляет 3,37 Па·с), а также смеси с САН и ПС с высоким их содержанием (от 50% и более). У эквивалентных растворов смесей полимеров как в случае системы Ф-42В : ПС, так и в случае системы Ф-42В : САН отсутствует площадка текучести, что говорит о неустойчивости полимерных смесей при эквивалентном соотношении компонентов. Величина η_0 полимерных смесей Ф-42В : САН возрастает при увеличении содержания более вязкого компонента (САН). В смесях с незначительной добавкой второго полимера более выраженное влияние на уровень снижения вязкости на участке положительных значений её логарифма оказывает добавка Ф-42В к ПС и САН.

Проведённые исследования свойств растворов смесей полимеров в ДМФА показали, что по своим реологическим характеристикам концентрированные растворы отвечают требованиям к формовочным растворам. Однако исследуемые растворы смесей Ф-42В : ПС и Ф-42В : САН со временем расслаиваются, что свидетельствует о неполной совместимости компонентов в концентрированных растворах (табл. 6). Наименее устойчивыми оказались

системы с эквимассовым соотношением полимеров; наиболее устойчивыми - композиции с соотношением Ф-42В : ПС и Ф-42В : САН, равным 90:10. Данная композиция не расслаивается в течение суток, что позволяет говорить об удовлетворительной технологической совместимости этих полимеров в таком растворе.

Табл. 6 – Характеристика устойчивости растворов индивидуальных полимеров во времени и их поверхностного натяжения

Состав	Соотношение компонентов	Концентрация, %	Время рас-слоения, ч.	Поверхностное натяжение, мН/м
Ф-42В	-	7	-	40,99
ПС	-	29,8	-	49,56
САН	-	30,5	-	48,72
Ф-42В : ПС	90:10	7,53	25	41,16
Ф-42В : ПС	50:50	12,61	0,17	47,04
Ф-42В : ПС	10:90	25,52	3,5	44,52
Ф-42В : САН	90:10	7,62	28	39,64
Ф-42В : САН	50:50	13,37	0,25	44,52
Ф-42В : САН	10:90	27,1	5	43,68

Согласно данным, полученным при определении поверхностного натяжения растворов индивидуальных полимеров и их смесей (табл. 6), поверхностное натяжение растворов оказалось выше поверхностного натяжения чистого растворителя, а максимальной величиной поверхностного натяжения характеризуется раствор полистирола. В то же время, незначительная добавка САН позволяет снизить поверхностное натяжение раствора полимерной смеси Ф-42В : САН с соотношением 90:10 ниже значения поверхностного натяжения растворов обоих используемых полимеров, а добавка вместо САН полистирола в таком же количестве практически не увеличивает поверхностное натяжение по сравнению с поверхностным натяжением раствора индивидуального Ф-42В. Подобный эффект наблюдается и при добавлении небольшого количества (10% масс.) Ф-42В к полистиролу и САН – поверхностное натяжение растворов таких смесей ниже, чем эквимассовых смесей, несмотря на то, что по сравнению с эквимассовыми в этих смесях значительно выше содержание компонента, растворы которого обладают бóльшим значением поверхностного натяжения.

С целью характеристики структуры, которая формируется при отверждении полимерных смесей, методом электронной микроскопии были исследованы плёнки, сформованные из растворов смесей полимеров различного состава (рис. 2-5).

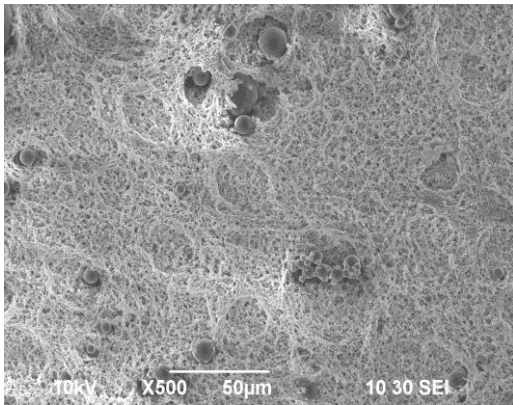


Рис. 2 – Поверхность(а) и срез(б) плёнки, сформованной из полимерной смеси Ф-42В : ПС в соотношении 90:10
(а) (б)

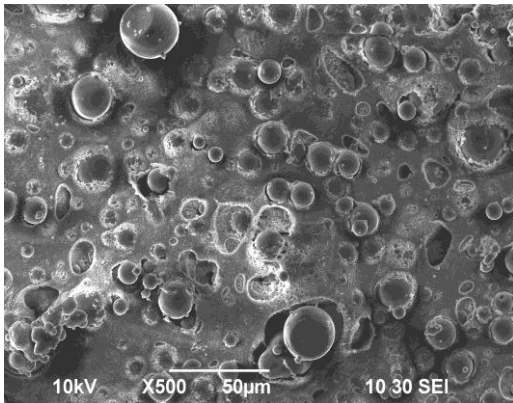
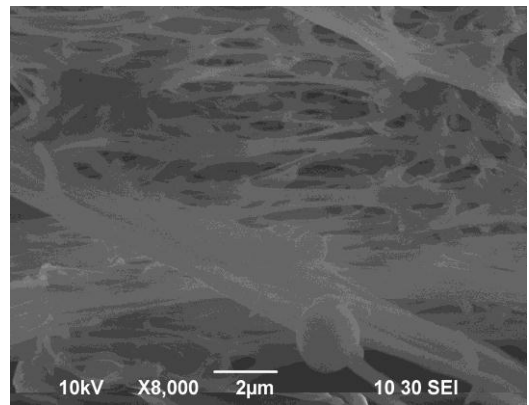


Рис. 3 – Поверхность(а) и срез(б) плёнки, сформованной из полимерной смеси Ф-42В : ПС в соотношении 50:50
(а) (б)

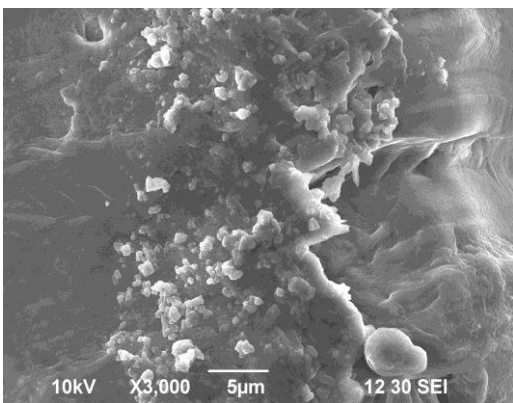
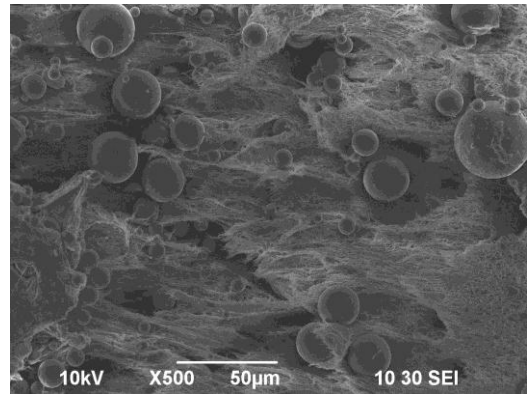


Рис. 4 – Поверхность(а) и срез(б) плёнки, сформованной из полимерной смеси Ф-42В : САН в соотношении 90:10
(а) (б)

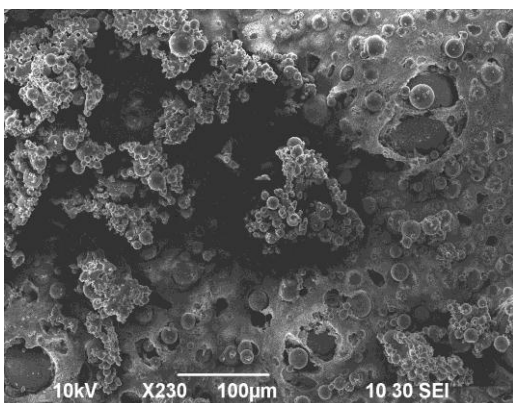
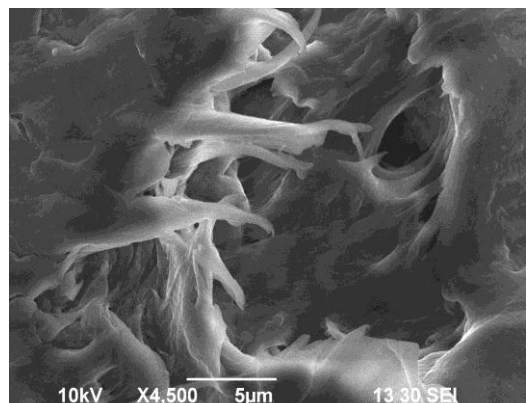
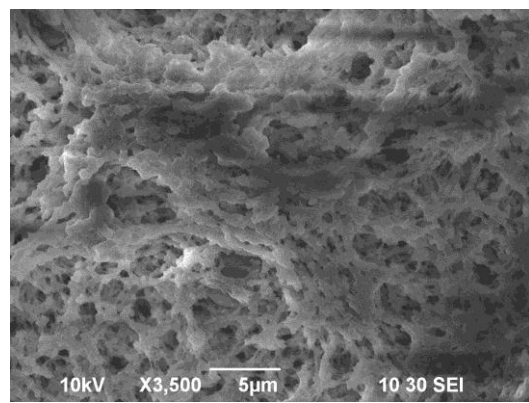


Рис. 5 – Поверхность(а) и срез(б) плёнки, сформованной из полимерной смеси Ф-42В : САН в соотношении 50:50
(а) (б)



Согласно полученным данным (рис. 2-5), после отвердевания всех смесей формируется неоднородная двухкомпонентная структура в виде бусинок как на поверхности (что придаёт ей шероховатость), так и внутри полимерного слоя, которая наиболее выражена у смесей Ф-42В с полистиролом. Структура

плёнки из смеси Ф-42В с САН также неоднородна, но для неё характерны большие различия между размерами бусинок, что позволяет говорить о шероховатости такой поверхности на двух уровнях, чем, очевидно, и обусловлены более высокие значения краевых углов смачивания у плёнок и НВМ из смесей Ф-42В с САН по сравнению с НВМ из смеси Ф-42В с ПС аналогичного состава. У плёнок из смесей Ф-42В с САН менее выражена неоднородность на срезе плёнки, особенно если количество добавки САН незначительно. Очевидно, это связано с бóльшим по сравнению с полистиролом сродством САН к Ф-42В и использованному растворителю, что было показано при априорной оценке качества растворителя.

Оценка влияния типа и соотношения компонентов на тонкую структуру материалов из смесей полимеров была получена при использовании метода ЯМР-релаксометрии. Согласно полученным данным (табл. 7), более низкие значения времён спин-решёточной релаксации, характерные для систем Ф-42В : САН, свидетельствуют о более упорядоченной структуре.

Состав	Соотношение компонентов	T ₁ , мс
Ф-42В : САН	90:10	302.0305
Ф-42В : САН	50:50	361.8813
Ф-42В : ПС	90:10	387.5712
Ф-42В : ПС	50:50	548.6935

Табл. 7 - Спин-решёточная релаксация образцов нано- и субмикроволокнистых материалов, полученных электроформованием смесей полимеров различного состава

3 Получение нано- и субмикроволокон из индивидуальных полимеров и их смесей методом электроформования

Растворы индивидуальных карбоцепных полимеров и их смесей в различных соотношениях были переработаны электроформованием на установке бескапиллярного электроформования Nanospider™ NS LAB 200S. При этом диапазон концентраций растворов обеспечивал превышение установленных при исследовании реологических свойств концентрированных растворов значений концентрации кроссовера.

На основании проведённых исследований свойств используемых в работе полимеров и растворителя, а также рекомендаций производителя установки бескапиллярного электроформования Nanospider™ NS LAB 200S были определены параметры процесса электроформования для получения нано- и субмикроволокнистых материалов (табл. 8).

Табл. 8 - Параметры процесса бескапиллярного электроформования

Параметр, единица измерения	Рекомендуемая для NS LAB 200S величина	Выбранная величина
Вязкость формовочного раствора, Па · с	0,1 - 3	1,4 – 1,5
Электропроводность формовочного раствора, мкСм/см	0,01 – 10 000	115-130
Напряжение, кВ	до 80	60, 70
Межэлектродное расстояние, см	10-19	18
Скорость подложки, м/мин	0,13 – 1,56	0,13; 2 прохода
Температура воздуха, °С	18-30	25
Относительная влажность, %	10-40	Менее 20%

При формовании использовались два фиксированных значения напряжения: 70 кВ и 60 кВ при постоянстве прочих параметров. Так как растворы используемых синтетических полимеров в ДМФА склонны к коагуляции под воздействием воды или её паров, для поддержания в формовочной камере низкой влажности воздуха применялась климатическая установка.

С целью определения возможности регулирования поверхностной плотности сформованных НВМ была исследована зависимость диаметра волокон от состава и концентрации формовочных растворов (рис. 6, 7). Показана возможность изменения диаметра волокон, формирующих НВМ, в интервале от 80 до 1300 нм за счёт изменения состава и концентрации формовочных растворов.

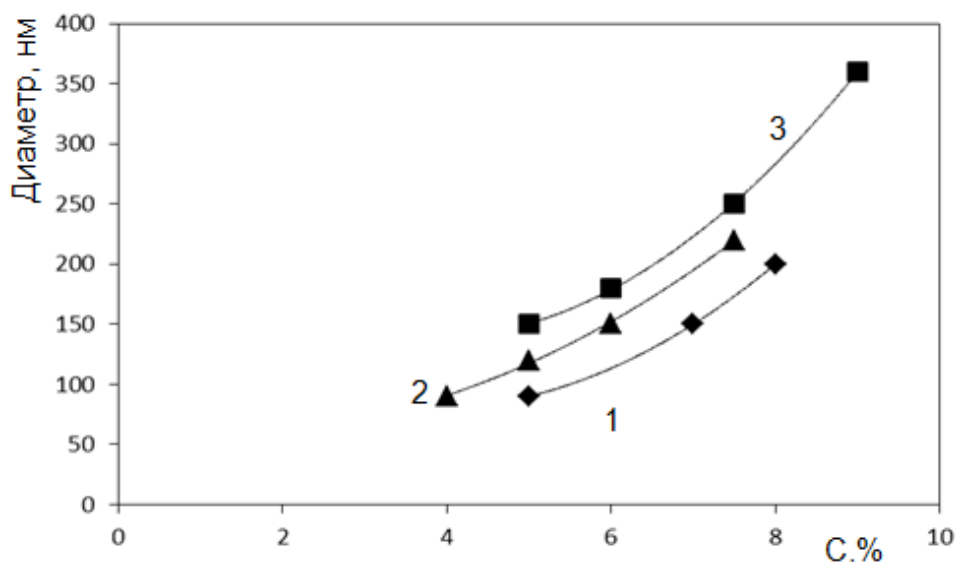


Рис. 6 – Зависимость диаметра волокон Ф-42В (1); смеси Ф-42В : САН = 90:10 (2) и смеси Ф-42В : ПС = 90:10 (3)

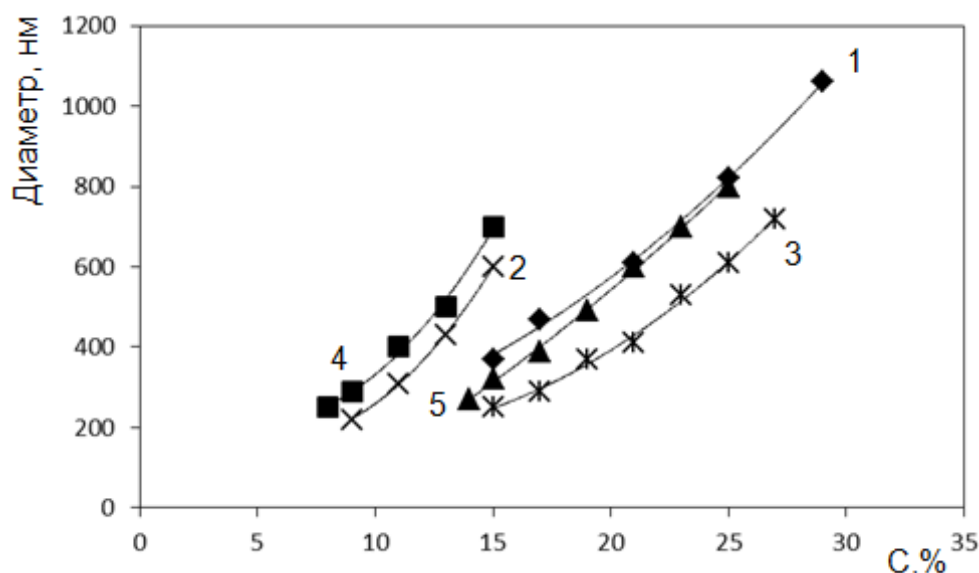


Рис. 7 – Зависимость диаметра волокон ПС (1) и смесей Ф-42В : САН = 50:50 (2); Ф-42В:САН = 10:90 (3); Ф-42В : ПС = 50:50 (4) и Ф-42В:ПС = 10:90 (5)

Добавка к Ф-42В незначительного количества полистирола или САН позволяет повысить диаметр получаемых волокон, что более выражено в случае полистирола, и менее – в случае САН. Незначительная добавка Ф-42В к полистиролу или САН наоборот, позволяет снизить диаметр получаемых волокон, особенно в случае САН.

4 Структура и свойства нано- и субмикроволоконистых материалов с повышенной гидрофобностью, их сравнение с плёнками

Полученные бескапиллярным электроформованием из растворов индивидуальных карбоцепных полимеров и их смесей материалы, в том числе НВМ, обладают повышенной гидрофобностью за счёт гидрофобной природы исследуемых полимеров и особой, развитой шероховатой структуры поверхности на нано- и микроуровне. В сравнении с плёнками, полученными из применявшихся для формования растворов индивидуальных полимеров и их смесей в различных соотношениях, краевые углы смачивания (КУС) для волоконистых материалов во всех случаях оказались существенно (на 30-40°) выше, чем для плёнок того же полимерного состава (табл. 9).

Состав полимерной смеси	Соотношение компонентов	Краевой угол смачивания плёнки, °	Краевой угол смачивания НВМ, °
Ф-42В	-	90	120
ПС	-	80	115
САН	-	85	120
Ф-42В : ПС	90:10	90	125
Ф-42В : ПС	50:50	85	115
Ф-42В : ПС	10:90	85	115
Ф-42В : САН	90:10	90	140
Ф-42В : САН	50:50	95	125
Ф-42В : САН	10:90	85	125

Табл. 9 – Краевые углы смачивания плёнок и нано- и субмикроволоконистых материалов из индивидуальных полимеров и их смесей

Основные отличия (табл. 10) материалов, полученных формованием системы Ф-42В : ПС от материалов, полученных формованием системы Ф-42В : САН, заключаются в большем увеличении диаметра волокон и меньшей прочности при высоком содержании полистирола, что обусловлено как физико-химическими свойствами самого полистирола, так и его меньшим по сравнению с САН сродством к растворителю.

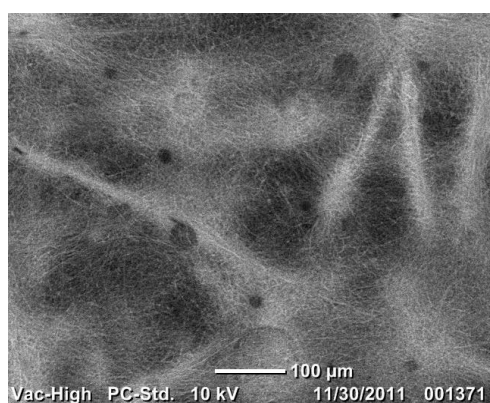
Недостатком материалов, полученных из полистирола, является их хрупкость и чрезмерно высокий диаметр волокон, что негативно сказывается на водоупорности и эффективности фильтрации, соответственно. В случае НВМ из САН диаметр волокон по сравнению с полистиролом не столь высок, и материалы менее хрупкие. Растворы полимерных смесей с большим содержанием полистирола и САН имеют меньшую водоупорность по сравнению с растворами смесей с незначительным их содержанием, причём показатели ухудшаются с повышением содержания полистирола и САН.

Табл. 10 – Свойства полученных материалов

Состав	Соотношение компонентов	Напряжение формования, кВ	Средний диаметр волокон, нм	Водоупорность, кПа	Пов. плотность, г/м ²	Воздухопроницаемость, л/м ² /с
Ф-42В	-	70	100-200	9,8 – 11,6	1,22	95-102
		60	100-200	13,8-15,1	1,06	100-105
ПС	-	70	800-1300	6,9-7,9	5,59	280-290
		60	1100-1400	7,6-8,6	4,74	310-330
САН	-	70	700-900	7,8-8,8	4,50	400-410
		60	900-1200	8,8-9,3	3,67	430-450
Ф-42В : ПС	90:10	70	150-300	14,7-15,8	1,36	100-110
		60	200-300	17,6-18,3	1,28	115-120
Ф-42В : ПС	50:50	70	350-400	6,9-7,8	1,29	300-320
		60	400-600	9,8-10,6	1,24	190-210
Ф-42В : ПС	10:90	70	600-700	6,9-7,7	4,42	210-215
		60	800-1000	8,6-9,3	3,68	230-240
Ф-42В : САН	90:10	70	100-200	9,9-11,8	1,21	105-111
		60	150-250	15,7-16,8	1,18	125-130
Ф-42В : САН	50:50	70	200-400	5,9-6,9	1,50	235-270
		60	300-500	5,5-5,9	1,41	350-360
Ф-42В : САН	10:90	70	500-700	5,5-6	2,9	380-390
		60	600-800	6,8-7,1	2,37	400-410

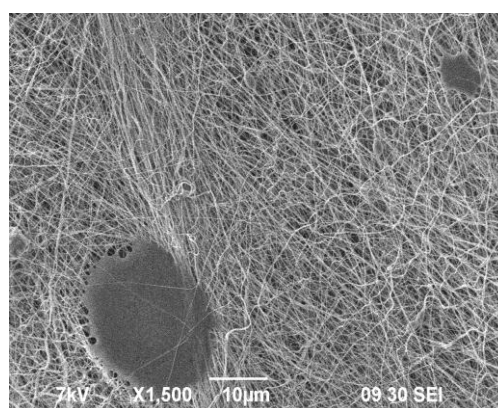
Наиболее качественными по свойствам из полученных электроформованием Ф-42В, полистирола, САН и их смесей материалов являются материалы, полученные при напряжении 60 кВ из раствора смеси Ф-42В и полистиро-

ла в соотношении 90:10 % масс., и из раствора смеси Ф-42В и САН в соотношении 90:10 % масс.(рис. 8). В отличие от раствора Ф-42В, использование смеси Ф-42В с незначительной добавкой полистирола либо САН позволяет получить материал с большей поверхностной плотностью и диаметром волокон, что положительно сказывается на прочностных характеристиках материала, повышает его водоупорность и воздухопроницаемость. Кроме того, существенно снижается количество дефектов в виде брызг полимерного раствора на получаемом слое, что положительно сказывается на водоупорных свойствах материала и улучшает его фильтрующие характеристики. При этом снижение напряжения с 70 кВ до 60 кВ при использовании того же полимерного раствора также позволяет повысить качество материала.



(a)

Рис. 8 – НВМ из растворов смеси Ф-42В : ПС в соотношении 90:10 (a) и смеси Ф-42В : САН в соотношении 90:10 (b), сформованные при напряжении 60 кВ



(b)

Таким образом, изменение полимерного состава и соотношения компонентов позволяет в достаточно широком интервале регулировать функционально-активные свойства НВМ. Согласно данным термогравиметрического анализа (табл. 11), изменение соотношения компонентов в НВМ оказывает влияние не только на структуру волокон, но и на протекание термолиза. При этом происходит смещение в область более низких температур максимумов скорости, характерных для термолиза индивидуальных компонентов, и, как правило, незначительно увеличивается высота пика, характерного для Ф-42В, и уменьшается высота пиков, характерных для полистирола и САН, что свидетельствует о взаимном влиянии на процесс термолиза, которое оказывают компоненты смеси.

Состав	Соотношение компонентов	Максимум 1	Максимум 2	Максимум 3
Ф-42В	-	452,76 °C 53,74 % 34,50 % min	513,82 °C 9,09 % 4,858 % min	-
ПС	-	389,34 °C 42,41 % 31,90 % min	-	-
САН	-	398,38 °C 40,56% 34,71 % min	475,90 °C 2,413 % 1,269 % min	-
Ф-42В : ПС	90:10	331,80 °C 92,89 % 1,83 % min	460,83 °C 49,47 % 37,29 % min	524,19 °C 9,937 % 4,261 % min
Ф-42В : ПС	50:50	380,30 °C 63,92 % 11,43 % min	463,11 °C 25,39 % 19,52 % min	503,76 °C 8,232 % 3,991 % min
Ф-42В : ПС	10:90	386,33 °C 44,74 % 17,54 % min	473,65 °C 8,815 % 7,494 % min	502,26 °C 2,396 % 2,413 % min
Ф-42В : САН	90:10	355,58 °C 90,51 % 3,201 % min	448,92 °C 49,87 % 37,24 % min	510,72 °C 10,96 % 5,779 % min
Ф-42В : САН	50:50	390,90 °C 36,60 % 13,19 % min	455,22 °C 11,26 % 14,84 % min	-
Ф-42В : САН	10:90	380,3 °C 63,92 % 11,43 % min	463,11 °C 25,39 % 19,52 % min	503,76 °C 8,232 % 3,991 % min

Табл. 11 – результаты термогравиметрического анализа нано- и субмикроволокнистых материалов из Ф-42В, САН, полистирола и их смесей

С целью оценки возможности применения полученных материалов для фильтров воздушной фильтрации, в том числе в средствах индивидуальной защиты органов дыхания, была исследована эффективность сорбции синтетического машинного масла и эффективность фильтрации

полученными нано- и субмикроволокнистыми материалами (рис. 9, 10).

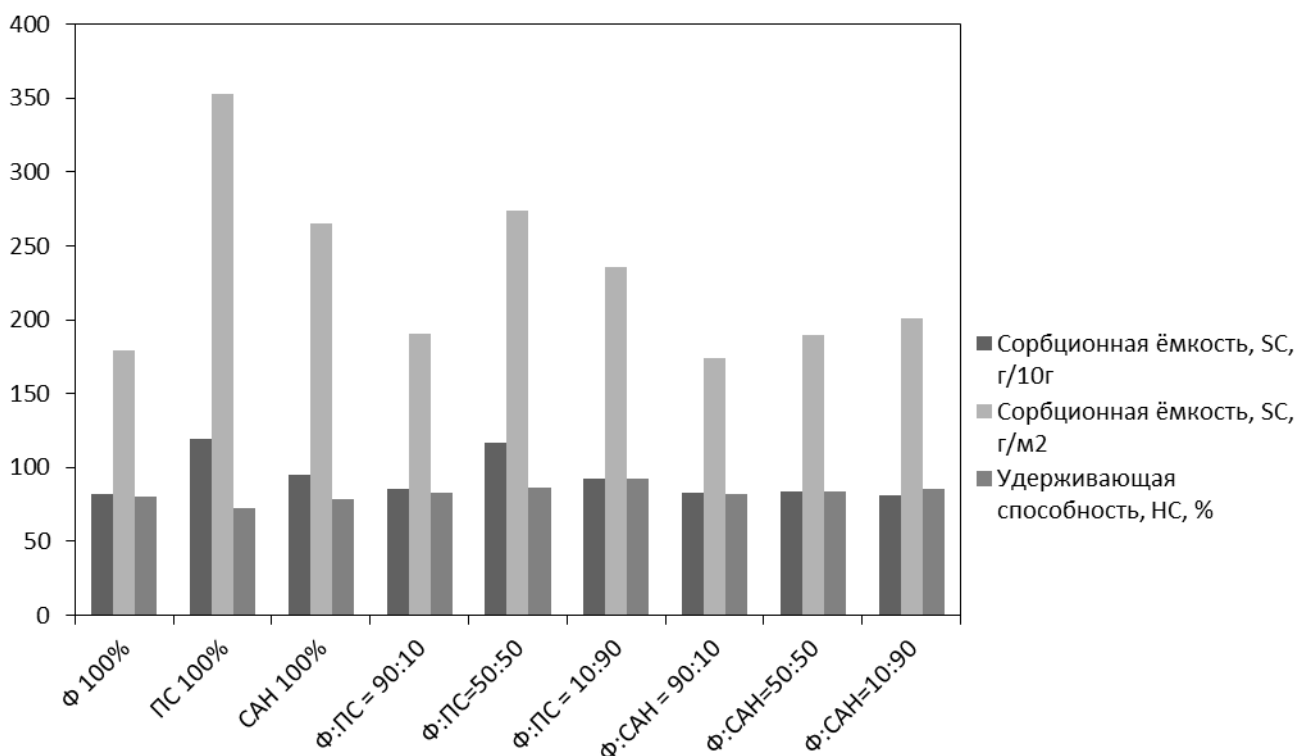


Рис. 9 – Гистограмма сорбции синтетического машинного масла 5w40, вязкостью 0,17 Па × с

Удерживающая способность всех образцов оказалась примерно одинаковой (рис. 9). Сорбционная ёмкость по отношению к массе материала несколько выше у образцов из полистирола и САН, а также образцов из полимерных смесей с высоким содержанием полистирола, что объясняется большим диаметром волокон, а также более рыхлой структурой материала. Сорбционная ёмкость по отношению к площади материала существенно выше у образцов из полистирола и из полимерных смесей с его высоким содержанием. Это объясняется не только бóльшим диаметром волокон и более рыхлой структурой материалов по сравнению с материалами из Ф-42В и смесей с его высоким содержанием, но и бóльшей поверхностной плотностью.

При этом к недостаткам материала из полистирола можно отнести именно его чрезмерно рыхлую структуру, благодаря которой хотя и достигаются высокие показатели адсорбции, но удерживающая способность несколько снижается по сравнению со всеми остальными образцами. Получение менее рыхлой структуры материала из волокон большого диаметра обеспечивается формованием из смеси полимеров - полистирола или САН с незначительной добавкой Ф-42В.

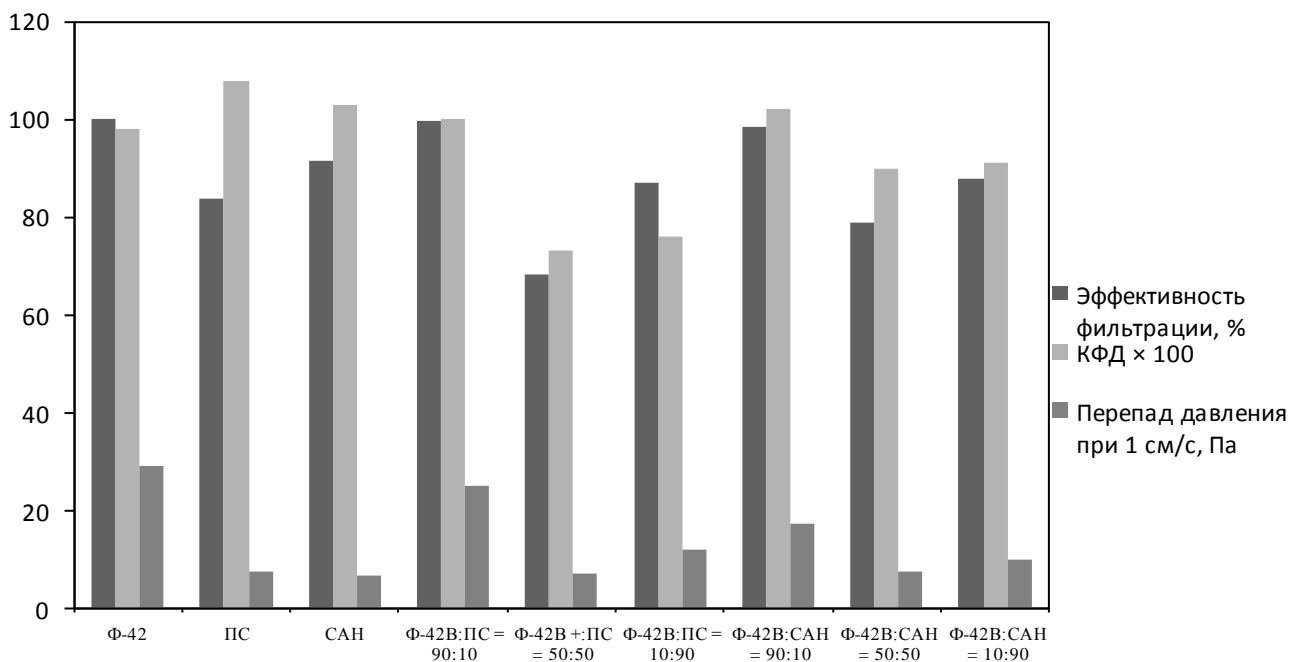


Рис. 10 – Гистограмма фильтрационных характеристик полученных материалов

Эффективность фильтрации и коэффициент фильтрующего действия полученных нано- и субмикроволокнистых материалов определяли для частиц NaCl диаметром 0,34 мкм при скорости 3 см/с. Коэффициент фильтрующего действия (КФД) рассчитывался по формуле:

$$q_F = -\frac{\lg(K)}{[\Delta p]}, \quad K = N/N_0$$

где: K – коэффициент проскока, Δp – перепад давления, Па, N_0 , N — концентрация частиц до фильтра и за ним.

По наиболее важному показателю – эффективности фильтрации, лидируют образцы, полученные из Ф-42В и смесей с его высоким содержанием. При этом образцы, полученные из смесей Ф-42В : ПС и Ф-42В : САН в соотношении 90:10, не уступая материалу из Ф-42В по эффективности фильтрации, имеют более высокий коэффициент фильтрующего действия и вследствие этого – более низкую величину перепада давления, особенно в случае смеси с САН. Возможность уменьшения в этом случае толщины фильтрующего слоя при обеспечении заданной эффективности улавливания делает фильтры такого состава более энергоэффективными.

Выводы

1. С целью разработки процесса получения методом бескапиллярного электроформования материалов с повышенной гидрофобностью исследованы свойства растворов индивидуальных полимеров – полистирола, сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена, стирола и акрилонитрила и смесей

различного состава и их влияние на свойства сформованных нано- и субмикроволокнистых материалов.

2. С использованием расчётных и экспериментальных методов дана характеристика совместимости в растворах в диметилформамиде пар полимеров – САН и фторопласта-42В, а также полистирола и фторопласта-42В. Показано, что при определённом соотношении компонентов в растворе при ограниченной термодинамической их совместимости может быть обеспечена технологическая совместимость, позволяющая переработать растворы по технологии бескапиллярного электроформования Nanospider™.

3. Показана возможность регулирования реологических свойств формовочных растворов и получаемых из них материалов введением в раствор к основному волокнообразующему полимеру дополнительного полимерного компонента в количестве, не превышающем 10% масс.

4. Методами термогравиметрического анализа и ЯМР-релаксометрии установлено влияние компонентов в полимерных системах на основе смесей САН и фторопласта-42В, а также полистирола и фторопласта-42В на их термические и релаксационные характеристики.

5. Методом электроформования на установке Nanospider™ из растворов в диметилформамиде смеси фторопласта-42В с полистиролом и САН в различных соотношениях получены нано- и субмикроволокнистые материалы с диаметром волокон 100-1000 нм и повышенным уровнем гидрофобности (краевой угол смачивания до 140°).

6. Исследована возможность применения разработанных нановолокнистых материалов в качестве сорбентов синтетического машинного масла. Установлено, что при близких величинах удерживающей способности материалы из полистирола и САН и из смесей с большим содержанием полистирола характеризуются более высокой сорбционной ёмкостью.

7. Показана эффективность применения полученных нановолокнистых материалов в качестве фильтров для улавливания аэрозолей. Установлено, что материалы, полученные из смесей Ф-42В : ПС и Ф-42В : САН в соотношении 90:10, не уступая материалу из Ф-42В по эффективности фильтрации, имеют более высокий коэффициент фильтрующего действия.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Матюшин А.Н., Гальбрайт Л.С., Кравченко Я.В. Свойства разбавленных растворов смесей полимеров, предназначенных для получения нановолокнистых материалов повышенной гидрофобности методом бескапиллярного электроформования. // Химические волокна. – 2012. – № 2. – С. 3–6.

2. Матюшин А.Н., Гальбрайх Л.С., Кравченко Я.В. Получение нановолокнистых материалов повышенной гидрофобности из смесей полимеров методом бескапиллярного электроформования. // Химические волокна. – 2012. – № 3. – С. 21–24.

Статьи в журнале, включённом в базу данных Web of Science:

3. A.N. Matyushin, L.S. Gal'braikh, Ya.V. Kravchenko. Properties of dilute solutions of polymer mixtures intended for preparation of nanofibrous materials of increased hydrophobicity by capillaryless electroforming. // Fibre Chemistry. – 2012. – V. 44. – Issue 2. – P. 75–78.

4. A.N. Matyushin, L.S. Gal'braikh, Ya.V. Kravchenko. Preparation of nanofibrous materials of increased hydrophobicity from polymer mixtures by capillary-free electrospinning. // Fibre Chemistry. – 2012. – V. 44. – Issue 3. – P. 157–160.

Статьи и тезисы в материалах конференций:

5. Матюшин А.Н., Гальбрайх Л.С. Электроформование материалов с повышенной гидрофобностью. // Сб. тезисов докладов VII Всероссийской студенческой олимпиады и семинара с международным участием «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы». – Санкт–Петербург. – 2011. – С. 68.

6. Матюшин А.Н., Гальбрайх Л.С., Кравченко Я.В. Исследование процесса получения нановолокнистых материалов повышенной гидрофобности из смеси полимеров методом бескапиллярного электроформования. // Сб. тезисов докладов Международной научно–практической конференции и школы молодых учёных «Нано–, био–, информационные технологии в текстильной и лёгкой промышленности» («Текстильная химия–2011»). – Иваново. – 2011. – С. 77–78.

7. Матюшин А. Н., Гальбрайх Л.С., Рулева А.В. Получение нановолокнистого материала повышенной гидрофобности методом бескапиллярного электроформования. // Сб. научных трудов аспирантов. Выпуск 18. – М. : ФГБОУ ВПО «МГТУ им. А.Н. Косыгина», 2012. – С. 26–32

8. Матюшин А.Н., Гальбрайх Л.С., Кравченко Я.В. Исследование процесса бескапиллярного электроформования нановолокнистых материалов из смеси полимеров. // Сб. тезисов докладов IV Всероссийской конференции по химической технологии. – М. – 2012. – Т. 2. – С. 184–185.

9. Матюшин А.Н., Гальбрайх Л.С., Кравченко Я.В. Исследование процесса получения нановолокнистых материалов повышенной гидрофобности из смеси полимеров методом бескапиллярного электроформования // Тез. докладов Межд. Научно–технич. конф. «Современные технологии и оборудование тек-

стильной промышленности» (Текстиль–2011). – М. : ФГБОУ ВПО МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2011. – С. 115–116.

10. Матюшин А.Н., Гальбрайт Л.С., Рулева А.В. Получение материалов повышенной гидрофобности из смесей полимеров методом бескапиллярного электроформования. Международная научно – техническая конференция «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности» (ПРОГРЕСС – 2013). – Иваново: ИГТА, 2013. – ч. 1. – С. 393–394.

Автор благодарит д.х.н. проф. Ю.Б. Грунина за помощь при проведении исследования НВМ методами ЯМР-релаксометрии и студ. Рулеву А.В., при участии которой выполнены вискозиметрические исследования.

МАТЮШИН Андрей Николаевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЕСКАПИЛЛЯРНОГО
ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ
С ПОВЫШЕННОЙ ГИДРОФОБНОСТЬЮ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Бумага офсетная

Усл. печ. л. 1,44. Заказ № . Тираж 80 экз.

Редакционно-издательский отдел МГУДТ
115093, Москва, ул. Садовническая, 33, стр. 1

Отпечатано в РИО МГУДТ