

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ДИЗАЙНА И
ТЕХНОЛОГИИ

На правах рукописи

Рылкова Марина Валерьевна

**СОЗДАНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ**

Специальность 05.17.06

«Технология и переработка полимеров и композитов»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2014

СОДЕРЖАНИЕ	стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН СУБМИКРОННОГО И НАНОРАЗМЕРНОГО РЯДА И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ.....	8
1.1. Электроформование как один из методов получения нановолокон и материалов на их основе.....	8
1.2. Способы реализации метода электроформования и управляющие параметры процесса, оказывающие влияние на структуру и свойства волокон и нетканых материалов на их основе.....	13
1.3. Области применения ультратонких волокон и перспективы использования интерполимерных комплексов для переработки методом электроформования.....	20
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	31
2.1. Объекты исследования.....	31
2.2. Методы исследования.....	33
2.2.1. Определение реологических свойств растворов полимеров.....	33
2.2.2. Измерение электропроводности полимерных растворов.....	35
2.2.3. Измерение поверхностного натяжения полимерных растворов методом отрыва кольца.....	35
2.2.4. Метод турбидиметрического титрования.....	37
2.2.5. Метод вискозиметрии.....	37
2.2.6. Методика получения волокнистых материалов.....	38
2.2.7. Исследование размерных характеристик отдельных волокон и нетканых материалов.....	39
2.2.8. ИК-спектроскопия.....	39
2.2.9. Термические методы анализа.....	40
2.2.10. Методика определения показателей физико-механических свойств волокнистых материалов.....	40
2.2.11. Методика определения паропроницаемости волокнистых материалов.....	41
2.2.12. Методика определения гигроскопичности и влагоотдачи волокнистых материалов.....	42
2.2.13. Определение сорбционных свойств материалов.....	43
2.2.14. Метод определения капиллярности.....	44
2.2.15. Статистическая обработка данных.....	46
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ И РАЗРАБОТКА ФОРМОВОЧНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРО- И НАНОВОЛОКОН.....	47
3.1. Изучение влияния реологических свойств индивидуальных растворов полимеров на процесс электроформования.....	47

3.2. Изучение влияния состава смесей растворов комплексообразующих полимеров на процесс электроформования.....	64
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И СОСТАВА ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....	74
4.1. Исследование условий получения интерполимерных комплексов на основе ПАК и неионогенных полимеров.....	74
4.2. Анализ состава волокнистых материалов, полученных из растворов интерполимерных комплексов.....	86
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ.	99
5.1. Исследование капиллярной структуры нетканых материалов.....	99
5.2. Определение гигиенических и физико-механических характеристик нетканых материалов.....	102
ВЫВОДЫ.....	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	112
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Электроформование волокон субмикронного диаметра из растворов полимеров, а также получение на их основе композиционных волокнистых нетканых материалов является прогрессивной технологией настоящего времени. Этим способом в отечественной и мировой практике производят высокоэффективные аэрозольные фильтры, аналитические ленты для контроля уровня загрязнения воздуха, текстильные материалы с регулируемой водо- и паропроницаемостью и др.

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к применению нановолокнистых материалов, полученных методом электроформования, в биоинженерии и медицине для создания изделий санитарно-гигиенического, косметологического и лечебного назначения. Учитывая условия их эксплуатации в контакте с человеческим организмом, наиболее предпочтительными системами для их формования являются экологически чистые композиции без использования высокотоксичных растворителей. В научной литературе в этой связи имеются сведения о водных растворах поливинилового спирта, коллагена, хитозана. Производство волокон и нетканых материалов на их основе, как правило, включает в себя довольно сложную технологию приготовления прядильных растворов с применением большого числа технологических добавок и специальных приемов для достижения требуемого комплекса свойств готового материала: нерастворимости в воде, эластичности, прочности, паропроницаемости, гигроскопичности, биосовместимости и др.

Одним из возможных вариантов ухода от сложной модификации представляется использование в качестве исходного сырья для электроформования смесевых композиций водорастворимых полимеров, а также интерполимерных комплексов на их основе (ИПК).

Учитывая опыт и результаты ранее проведенных работ, особенно интересны для этих целей интерполимерные комплексы, стабилизированные кооперативной системой водородных связей, поскольку именно эти

представители огромного семейства ИПК в условиях относительной влажности окружающей среды, соответствующей комфортной эксплуатации готовых изделий, проявляют эластомерные свойства и обладают сверхвысокой сорбционной и «транспортной» активностью по отношению к парам воды.

Цель диссертационной работы – разработка научных основ и технологических решений получения волокон и нетканых материалов из комплексообразующих водорастворимых полимеров методом электроформования. Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить ряд задач, а именно:

- разработать составы прядильных растворов на основе водорастворимых полимеров и интерполимерных комплексов;
- изучить влияние состава формовочного раствора и параметров процесса электроформования на структуру и свойства волокон;
- получить нетканые материалы на основе ИПК и исследовать их структуру, физико-механические и гигиенические свойства и предложить возможные области применения.

Научная новизна работы:

- разработаны и научно обоснованы условия получения волокон и нетканых материалов по бесфильтровой технологии электроформования из растворов комплексообразующих полимеров и интерполимерных комплексов на основе полиакриловой кислоты, поливинилового спирта и полиэтиленоксида;
- выявлены основные рецептурные факторы и условия проведения процесса комплексообразования, влияющие на процесс электроформования волокон, их структуру и свойства;
- установлены диапазоны концентрации и вязкости водных растворов полимеров, их смесей и интерполимерных комплексов для электроформования бездефектных волокон и материалов на их основе;

- показана взаимосвязь между условиями получения, составом, структурой и комплексом физико-механических и гигиенических свойств волокон и материалов;

- предложены составы ИПК и обоснованы преимущества их применения по сравнению со смесевыми композициями водорастворимых полимеров для создания волокнисто-пористых композиционных материалов санитарно-гигиенического назначения с высокими показателями эксплуатационных свойств.

Практическая значимость. В результате выполнения работы предложены составы формовочных растворов интерполимерных комплексов и технологические решения получения на их основе нетканых материалов для производства распределительных слоев средств детской гигиены (подгузников).

По результатам работы подана заявка на выдачу патента РФ №2012149770 от 22.11.12 «Состав для получения волокон методом электроформования».

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке, решении задач, получении экспериментальных данных, формулировке выводов по работе, разработке и изготовлении опытных образцов нетканых материалов. По результатам выполненных исследований опубликовано 23 работы, из них 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 1 – в журнале "Fiber Chemistry", поданы 2 заявки на патент РФ.

Апробация работы. Результаты работы изложены на 19 конференциях, в том числе 6 международных: «Восьмые и Девятые Петряновские чтения» (Москва 2011, 2013), Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области технических наук в рамках Всероссийского фестиваля науки (Москва, 2011), XI и XII Всероссийских выставках научно-технического творчества молодежи НТТМ (Москва 2011, 2012), VI и VII Всероссийских школах-конференциях молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия

жидкофазных систем» (Иваново, 2011 и 2012), Всероссийском смотре-конкурсе научно-технического творчества вузов «ЭВРИКА-2012» (Новочеркасск, 2012), Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах (Казань, 2012), Международной научно-практической конференции «Сегодня и завтра медицинского, технического и защитного текстиля» (Москва, 2012), 10-th Joint International Conference “Innovative materials and technologies in made-up textile articles, protective clothing and footwear” (Варшава, 2012), научно-практической конференции «Применение новых текстильных и композитных материалов в техническом текстиле» (Чебоксары, 2013), V Всероссийской научной конференции «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2013), Международной научной конференции «Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности» (Витебск, 2013), V Международной научно-практической конференции «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине» (Санкт-Петербург, 2013), VIII Международной научно-практической конференции «Перспективные разработки науки и техники – 2013» (Радом, Польша).

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и приложений. Работа изложена на 120 страницах, содержит 6 таблиц и 58 рисунков. Библиография включает 95 источников. Приложение содержит акты о выпуске опытной партии нетканых материалов в лаборатории НИФХИ им. Л.Я. Карпова и их апробации на предприятии ИНТЦ «ПОИСК».

Диссертация выполнена при поддержке гранта МГУДТ «Использование водорастворимых полимеров для создания волокнистых материалов методом электроформования» (2012 г.)

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН СУБМИКРОННОГО И НАНОРАЗМЕРНОГО РЯДА И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1. Электроформование как один из методов получения нановолокон и материалов на их основе

Волокна и волокнистые материалы в настоящее время являются составляющим элементом большого количества высокопористых композиционных материалов для использования в различных областях науки и техники. Современный уровень развития промышленности позволяет получать волокна из различных веществ, обеспечивая необходимый комплекс физико-механических характеристик для каждого конкретного применения. По мере совершенствования науки и техники к химическим волокнам предъявляются все новые требования, которым перестают удовлетворять серийно выпускаемые нити. Широкие перспективы в многочисленных сферах современной жизни открывают нановолокна и материалы на их основе, что связано с их уникальной структурой и свойствами по сравнению со своими микроаналогами.

В мировом научном сообществе под наноматериалами понимают объекты, размер которых хотя бы в одном измерении не превышает 100 нм. В технологии же этот критерий имеет более широкий диапазон и достигает 300 нм, а иногда и 500 нм [1, 2]. Это объясняется тем, что в академической среде рассматривается влияние объекта на его базовые физические или химические свойства, такие как подвижность носителей заряда, тип магнитного упорядочения, распределение электронной плотности и т.д. В коммерческой среде в основе критерия лежит влияние размера объекта на потребительские свойства изделия – гидрофобность, трибологические свойства, механическую прочность, которые связаны с поверхностной энергией объекта и морфологией его поверхности, а также наличием и типом дефектов.

Особенность нановолокон заключается в том, что такие механические характеристики материалов, как прочность на разрыв, на изгиб и на сжатие, модули упругости возрастают при уменьшении диаметра волокон и достигают максимальных значений при приближении к наноуровню.

Процесс получения волокон состоит из трех стадий – перевод исходного сырья в вязко-текучее состояние, формование волокон и их отверждение. Вязко-текучее состояние определяет способность материала к волоконообразованию и характеризуется определенными значениями вязкости и поверхностного натяжения, которые можно варьировать за счет изменения температуры (при формовании термопластов), концентрации (при формовании растворов или смол) или введением поверхностно активных веществ. Процесс отверждения проводится за счет охлаждения ниже температуры стеклования полимера, либо за счет удаления растворителя путем его испарения [1].

В настоящее время разработано несколько способов получения волокон наноразмерного ряда: вытягивание, темплатный метод, производство наполненных наночастицами химических волокон, изготовление волокон из углеродных нанотрубок различной геометрии, а также особый интерес представляет электроформование.

Получение волокон с диаметрами в наноразмерном диапазоне в промышленных масштабах осуществляется, преимущественно, методом электроформования (электропрядения), что связано с относительно низкой стоимостью и малым количеством необходимого сырья, простотой обслуживания и легкостью изготовления ультратонких волокон.

Первые патенты на способ получения волокон из полимерных растворов под воздействием сильного электрического поля были выданы американцам Мортону [3] и Кули [4,5] в 1902 году. В 1914 г. Дж. Зелени опубликовал работу о поведении капель жидкости на конце металлического капилляра [6]. С этого момента начинаются попытки описания поведения

жидкости под действием электростатических сил методом математического моделирования.

В 30 – 40-е годы появляется ряд патентов, посвященных разработке технологий для производства текстильной пряжи с применением самых разнообразных установок. Среди них можно выделить работы Антона Формхалса и Чарльза Нортон, работавших над улучшением аппаратов для электропрядения [7 – 19].

За рубежом запатентованные методы не были реализованы в широком промышленном масштабе [20, 21]. Тем не менее, само явление заинтересовало ученых. Среди них был Джеффри Тейлор, который в 1964 году теоретически рассчитал один из главных параметров процесса – искривление мениска в капилляре. Так появился термин «конус Тейлора» [22].

В 1966 году Х.Л. Саймонс описал производство нетканых подложек из волокон различных термопластов. Его работа помогла выделить ключевые параметры электропрядения: вязкость, диэлектрическую проницаемость и проводимость раствора [23].

В СССР интерес к электроформованию оказался гораздо выше. В 1938 году молодыми сотрудниками лаборатории аэрозолей Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова был создан высокоэффективный противодымный фильтр, хорошо известный теперь как «Фильтр Петрянова». Изначально стояла задача получения монодисперсных аэрозольных частиц методом электростатического распыления жидкости из раствора нитроцеллюлозы в ацетоне, но наблюдался процесс электропрядения, в результате которого волокна осаждались на марлевую основу. Оптимизация режимов формования волокон, структуры и механических свойств волокнистых материалов привели к разработке оборудования для промышленного получения фильтров. На имя И.В. Петрянова-Соколова и Н.А. Фукса было выдано Авторское свидетельство №3444 с грифом «Совершенно секретно» на «способ получения волокон из

всех полимеров» методом электроформования. В СССР процесс засекретили почти на 50 лет [20 – 22].

В 1939 году на базе Калининского военно-химического училища была запущена первая промышленная установка для получения волокнистых фильтрующих материалов для противогазов (из раствора ацетилцеллюлозы в смеси дихлорэтана с этанолом) методом электроформования [21,22].

В 50 – 60-е годы «Фильтры Петрянова» нашли новые области применения. Из уникального материала в промышленном масштабе стали производить легкие противоаэрозольные респираторы типа «Лепесток», фильтры тонкой очистки технологических газов и вентиляционных выбросов от радиоактивных аэрозолей, аналитические ленты для контроля уровня загрязненности воздуха, сепарационные перегородки для никель-кадмиевых, серебряно-цинковых аккумуляторов и т.д.

В качестве волокнообразующих полимеров в 50 – 70-е начали использовать полистирола, фторопластов, полиметилметакрилата, полиакрилонитрила, полисульфона, а в качестве растворителей – метилэтилкетон, хлористый метилен, бутилацетат, циклогексанон, диметилформамид [21].

С 1980-х, особенно в последние годы, электроформованию уделяется все больше внимания. Вероятно, это связано с все возрастающим интересом к нанотехнологиям, поскольку данный метод позволяет легко изготавливать ультратонкие волокна из широкого спектра полимеров. Возрождение технологии отчасти является результатом появления таких ключевых методов исследования, как электронная микроскопия и сканирующая микроскопия высокого разрешения, позволяющих досконально изучить морфологию волокон.

Прототипом процесса электроформования является метод электрогидродинамического распыления жидкостей. На рис.1. представлена принципиальная схема установки, отображающая основные стадии процесса.

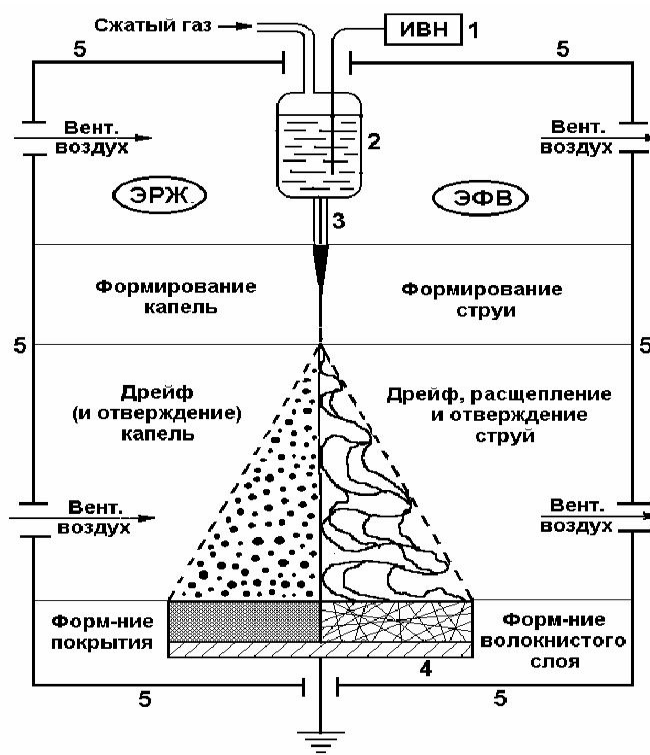


Рис. 1. Схема установки для осуществления процессов электроформования и электрогидродинамического распыления жидкостей: 1 – источник высокого напряжения, 2 – емкость с рабочей жидкостью, 3 – капиллярное дозирующее сопло, 4 – осадительный электрод, 5 – защитная камера [21]

Высокое электрическое напряжение от источника 1 действует на раствор (расплав) полимера, который вытекает из емкости 2 с заданным объемным расходом через капиллярное сопло 3. Высокое напряжение индуцирует в растворе полимера одноименные электрические заряды, которые, в результате кулоновского электростатического взаимодействия, преодолевают поверхностное натяжение и приводят к вытягиванию раствора полимера в непрерывную утончающуюся струю. Ее ось совпадает с генеральным направлением электрического поля. Это первая стадия процесса, от ее стабильности будут зависеть желаемые свойства волоконистых материалов.

На второй стадии струя разворачивается поперек направления поля и притормаживается силой сопротивления среды, образуя облако в виде расширяющегося книзу конуса. Одновременно происходит резкое испарение растворителя, струя отверждается и волоконистое облако дрейфует на

осадительный электрод 4. На этой стадии полимерная струя может претерпевать ряд последовательных расщеплений на более тонкие дочерние струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов в волокне.

На третьей стадии волокна укладываются на осадительный электрод. Искровой газовой разряд между электродом и образующимся на нем волокнистым слоем замыкает электрическую цепь [1, 21].

1.2. Способы реализации метода электроформования и управляющие параметры процесса, оказывающие влияние на структуру и свойства волокон и нетканых материалов на их основе

На характер электроформования оказывает влияние ряд рецептурно-технологических факторов, главными из которых являются динамическая вязкость, поверхностное натяжение, удельная объемная электропроводность, относительная диэлектрическая проницаемость и температура кипения прядильного раствора.

Динамическая вязкость прядильного раствора, которая существенно влияет на производительность процесса (увеличенной вязкости соответствует более высокая концентрация полимера и, следовательно, большая весовая производительность процесса), гасит капиллярные волны, разрушающие жидкую струю, и повышает ее устойчивость. Обычно используют растворы полимеров с молекулярной массой порядка нескольких десятков или сотен тысяч, весовой концентрации до 20% и вязкостью от 0,05 до 1 Па·с [21].

Величина коэффициента поверхностного натяжения раствора определяет затраты подводимой электрической энергии. Чем ниже коэффициент, тем устойчивее жидкая струя.

Удельная объемная электропроводность раствора ограничивается временем релаксации в растворе свободных электрических зарядов под действием внешнего электрического поля. Это время не должно превышать времени деформации жидкой струи под действием электрических сил. Чем

быстрее необходимо проводить деформацию, тем выше должна быть электропроводность раствора. Обычно она имеет диапазон - от 10^{-6} до 10^{-2} 1/Ом·м, верхний предел ограничен порогом возникновения газового разряда со струи, нарушающего ее устойчивость. С ростом электропроводности увеличивается вероятность расщепления струи, соответственно, и эффективная скорость волокнообразования, определяющая производительность электроформования. Электропроводность можно регулировать введением небольших добавок ионогенных веществ, если полимер и растворитель достаточно чистые, либо их очисткой, если они в избытке содержат такие вещества.

Чем меньше относительная диэлектрическая проницаемость прядильного раствора, тем меньше ослабление электрического поля внутри жидкой струи и тем быстрее в ней происходит перенос электрических зарядов. Однако из-за уменьшения полярности молекул растворителя падает степень диссоциации в нем ионогенных веществ, а значит, и его электропроводность. Наиболее предпочтительными значениями относительной диэлектрической проницаемости прядильных растворов являются значения от 5 до 30, но не более 100 в пределе.

Температура кипения прядильного раствора при нормальном давлении должна находиться в диапазоне от 50 до 120°C, а относительная упругость насыщенного пара – от 0,02 до 0,2. При таких свойствах раствора отверждение жидкой струи происходит во второй стадии процесса электроформования, когда струя уже развернулась поперек направления внешнего электрического поля, но еще не достигла осадительного электрода. Если значения температуры кипения будут меньше или упругость насыщенного пара больше, струя начнет отверждаться на первой стадии, не успевая сформироваться. Если значения температуры кипения будут больше или упругость насыщенного пара меньше, то на электрод будут осаждаться недосохшие волокна [21].

Не менее важны и технологические параметры процесса электроформования, такие как геометрия межэлектродного пространства, объемный расход прядильного раствора и величина электрического тока.

Геометрия межэлектродного пространства должна обеспечивать безопасный технологический процесс на всех стадиях. Обычно расстояние между электродами составляет 20 – 50 см, а расстояние от электродов до ограничивающих установку изолированных стенок – от 50 см и более.

Производительность процесса определяет объемный расход прядильного раствора. Его необходимо задавать так, чтобы он не был ниже стабильного дозирования через капилляр, и не нарушал отверждения волокон.

Величина электрического тока линейно зависит от объемного расхода и от напряжения на сопле и может изменяться от 0,1 до 5 мкА на одно инжектирующее сопло [21].

В настоящее время существует несколько разновидностей промышленной технологии получения волокнистой продукции методом электростатического формования:

- электрокапиллярный метод;
- электроаэродинамический метод;
- электроформование с поверхности электрода.

Сущность **электрокапиллярного метода получения волокон** заключается в том, что после подачи полимерного раствора через капилляр под действием высокого напряжения происходит растяжение капли раствора в непрерывную струю, осаждающуюся на электрод в виде уже отвержденного волокна. На рис. 2 представлена конструкция единичного капилляра для промышленного получения волокнистой продукции электрокапиллярным методом. Ее главный элемент – сменная латунная конусная головка 1, которая имеет кольцевой выступ и два круглых отверстия на боковой поверхности с впаянным капилляром 2. Снизу уступ головки вставлен в полиэтиленовую трубку 3, которая соединена с

коллектором прядильного раствора 4. Верхний конец головки вставлен в полиэтиленовую трубку 5, связанную с коллектором паровоздушной смеси 6. При параллельном подключении множества таких одноструйных инжекторов (1000 и более штук) к коллекторам прядильного раствора и паровоздушной смеси образуется общий капиллярный коллектор [21].

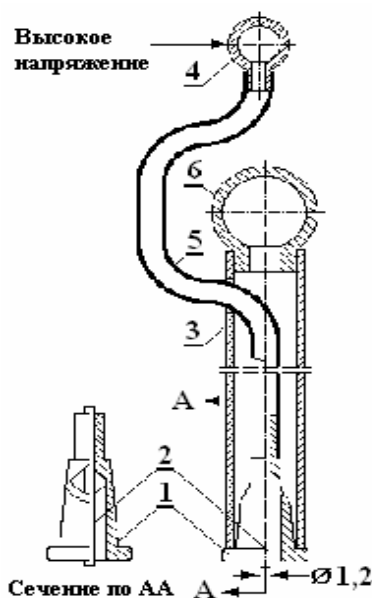


Рис. 2. Одноструйный полиэтиленовый капилляр со сменной конусной головкой: 1 – конусная головка, 2 – капилляр, 3 – полиэтиленовая трубка для подачи паровоздушной смеси, 4 – растворный коллектор, 5 – полиэтиленовая трубка для подачи раствора, 6 – коллектор паровоздушной смеси [21]

Обдувка концов капилляра воздухом, насыщенным парами растворителя, предотвращает подсыхание прядильного раствора, повышая надежность и стабильность работы инжектора. В то же время это усложняет его конструкцию и увеличивает расход растворителя, а, следовательно, пожаро- и взрывоопасность процесса. Поэтому наблюдается тенденция к переходу на безобдувочные капилляры [21].

Осадительные электроды должны обеспечивать безопасное извлечение готовой продукции без остановки процесса прядения и возможность постоянного двумерного перемещения полотна относительно капилляров для получения равномерного по толщине волокнистого слоя. При производстве

материалов капиллярным методом обычно используют барабанные осадительные электроды (рис. 3, 4).

Электродом является вращающийся на горизонтальной оси в опорах 1 полый металлический заземленный цилиндр 2. Опоры установлены на тележку, ее колеса 3 движутся по направляющим 4 с помощью цепного транспортера 5.

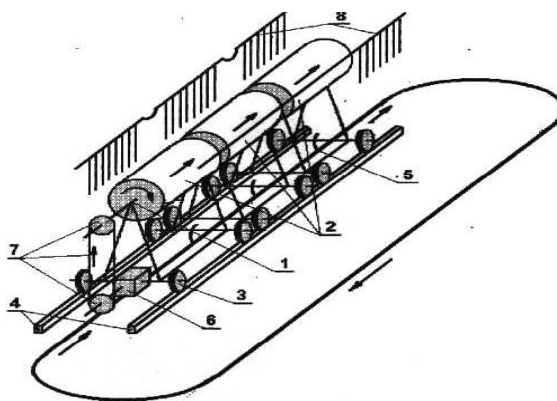
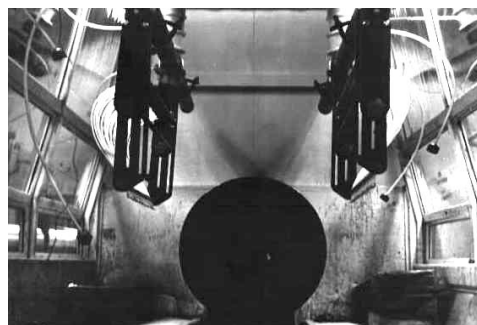


Рис. 3. Схема перемещения барабанных осадительных электродов относительно неподвижных капилляров: 1 – вращающаяся опора, 2 – осадительный электрод, 3 – колесо тележки, 4 – направляющие, 5 – цепной транспортер с захватами тележек, 6 – редуктор, 7 – передача, 8 – капиллярные коллекторы [21]

Движение тележек через редукторы 6 и цепные передачи 7 преобразуются во вращение цилиндров. Вся цепочка электродов непрерывно перемещается в прядильной камере вдоль двух параллельных неподвижных рядов одноструйных капилляров, объединенных в коллекторы 8 [21].



а



б

Рис. 4. Прядильная камера с барабанным осадительным электродом:

а – общий вид, б – внутренний вид [21, 24]

Для растяжения жидкой струи *электроаэродинамический метод производства ультратонких волокон* дополнительно использует поток сжатого воздуха. На рис. 5 представлено изображение электроаэродинамического капилляра. Прядильный раствор поступает через капилляр 1 в закрученную кольцевым каналом 2 струю воздуха. Контргайка 3 дает возможность изменять положение корпуса 4. Воздушная струя дробит вытекающий из капилляра прядильный раствор на множество струй и не позволяет ему затекать на внешнюю поверхность капилляра при подсыхании [21].

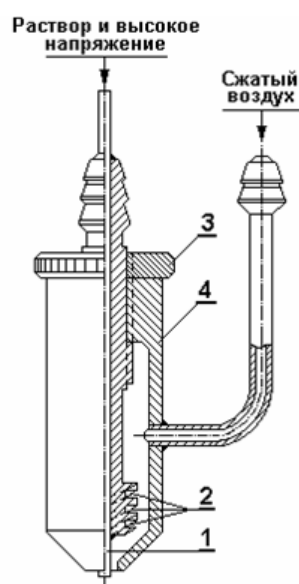


Рис. 5. Электроаэродинамический многоструйный капилляр: 1 – капилляр, 2 – кольцевой канал, 3 – контргайка, 4 – корпус [21]

В 2008 г. компания Elmarco (Чехия) впервые представила уникальную технологию *электроформования с поверхности электрода* – Nanospider™ для изготовления в промышленном масштабе нетканых материалов из нановолокон диаметром 50 – 300 нм [25].

В отличие от классической схемы с капиллярами, прядильная головка Nanospider™ имеет вид гладкого цилиндра и частично погружена в полимерный раствор, которым и смачивается. При вращении цилиндра из раствора выносятся тонкий слой полимера, из которого вытягиваются струи, преобразующиеся в электрическом поле в нановолокна (рис. 6 – 8). Затем они

захватываются полосой несущего текстиля с образованием тонкого непрерывного слоя.



Рис. 6. Прядильная головка Nanospider™ [26]

Данный метод позволяет производить материалы из полимеров, растворенных в воде, кислотах или биполярных растворителях и подходит для производства органических и неорганических волокон [26]. Можно получать от 0,1 до 1 г материала за минуту. Для сравнения, для того, чтобы получить такой же результат с использованием традиционных техник электропрядения, потребуется не менее часа. Установка для производства выполнена в форме модульной секции. Количество секций в линии определяется требуемой производительностью [27].



Рис. 7. Промышленная установка для электроформования Elmarco [27]



Рис. 8. Модульные секции [28]

Компания Reiter OFT совместно с Немецким научно-исследовательским институтом ITV Denkendorf разработали установку для *центробежного спиннинга*, позволяющую получать волокна диаметром 80 – 500 нм, благодаря комбинации центробежных сил в электрическом поле (рис. 9). Три прядильных элемента обеспечивает производительность, которая в 1000 раз больше по сравнению с традиционными установками для электроформования, оснащенными более чем 30000 прядильных капилляров.



Рис. 9. Прядильная установка для центробежного спиннинга [29]

Важными технологическими особенностями изобретения является отсутствие деструкции молекул перерабатываемых полимеров и высокая точность регулирования поверхностной плотности формируемого слоя за счет контролируемой подачи полимера с помощью прядильных насосов [29].

1.3. Области применения ультратонких волокон и перспективы использования интерполимерных комплексов для переработки методом электроформования

Уже более 70 лет фильтрация остается главной сферой применения нетканых материалов, полученных методом электроформования, поскольку ультратонкие волокна способны обеспечить защиту производственного персонала и окружающей среды от радиоактивных, высокотоксичных и бактериальных аэрозолей. Кроме того, они обеспечивают чистоту и стерильность технологических газовых сред и атмосферы рабочих зон в производствах особо чистых веществ, лекарств, продуктов питания,

биопрепаратов, материалов и изделий электронной и аэрокосмической техники. Существует большой выбор различных марок фильтров в зависимости от размеров улавливаемых частиц, скорости фильтрации, условий эксплуатации. Для каждого конкретного случая можно выбрать подходящий. Существуют универсальные фильтры в виде композитов из волокон разного диаметра [22].

Особый интерес представляют идеи, связанные с использованием ультратонких волокон в биоинженерии и медицине – сферах, в которых к волокнам предъявляются строгие требования ввиду их непосредственного контакта с человеческим организмом.

С биологической точки зрения, почти все человеческие органы и ткани имеют нановолокнистую структуру, поэтому, ожидается, что нановолокна могут внести свой вклад в развитие геномной медицины, тканевой инженерии, создании систем для контролируемой доставки лекарственных препаратов [30], выращивании матриц для роста и размножения клеток при регенерации хрящевой, костной, нервной тканей, кожи, стенок кровяных сосудов. Для их создания в основном используют природные полимеры: коллаген, хитозан, протеин шелка, фибриноген и их смеси [31– 43].

Очевидно, что для создания материалов, контактирующих с организмом человека, наиболее предпочтительными прядильными составами являются те, которые приготовлены без использования высокотоксичных растворителей.

Получение ультратонких волокон из биосовместимых и биodeградируемых полимеров, например таких, как хитозан, позволяет создавать высокопористые перевязочные средства для лечения обширных ожоговых поверхностей, длительно незаживающих ран и трофических язв [42, 43]. Учеными Саратовского государственного университета совместно со специалистами предприятия «РУСМАРКО» налажен выпуск нановолокнистых нетканых материалов на основе нитей биополимера хитозана, который обладает заживляющими свойствами и стимулирует рост

клеток. Волокно обладает удивительной способностью биодegradации, то есть может растворяться под действием белков ткани, не вызывая никаких болевых ощущений. Из него можно делать раневые повязки, способные сократить сроки заживления тяжелых ран, ожогов (свыше 70%) и пролежней в 3 раза быстрее, не оставляя при этом рубцов.

Созданное инновационное раневое биопокрытие прошло клинические испытания на пациентах-добровольцах в Саратовском центре термических поражений при лечении ожогов II–III А степени, донорских ран, остаточных длительно незаживающих ран. Проведенные исследования позволили установить нетоксичность новых матриц и их биосовместимость с дермальными тканями. Лечение такими покрытиями, по сравнению с традиционными методами, способствует более ранней регенерации кожного покрова. Кроме того, материал демонстрирует 99% антимикробную защиту, стопроцентное уничтожение стафилококка золотистого, высокую воздухо- и паропроницаемость. Такие параметры востребованы в самых различных отраслях: строительстве, медицине и фармацевтике, производстве фильтров промышленного и бытового назначения. Полученные фармацевтические биотрансплантаты в ближайшее время могут пополнить арсенал перспективных и эффективных средств для лечения ожогов и других видов раневых поражений кожного покрова [44].

В работах [46 – 49] описывается перспективность использования материалов, полученных методом электроформования из растворов хитозана в концентрированной уксусной кислоте с добавками полиэтиленоксида и поливинилового спирта в качестве сорбентов для очистки промышленных отходов, в том числе содержащих радионуклиды.

Существенным недостатком формования из водорастворимых полимеров является растворимость в воде готовых нетканых материалов, что ограничивает возможности их практического применения. Для придания волокнам нерастворимости приходится прибегать к дополнительным операциям. Авторы работы [4] переводят изделия, полученные методом

бескапиллярного электроформования из эквимассовой смеси хитозан – поливинилового спирта, в водонерастворимое состояние термообработкой при температуре 115 – 120°C в течение 3 часов.

Нерастворимости волокнистого материала, полученного из раствора поливинилового спирта, можно добиться при термоокислении и карбонизации в присутствии небольшого количества добавок. Полотно подвергают термообработке при 235°C в течение 5 минут, термостатируют при температуре 200°C в течение 16 часов. Карбонизацию проводят в условиях динамического нагрева в токе азота при скорости увеличения температуры 10 град/мин в пределах от 20 до 800°C. После карбонизации в центральной части волокон содержится много пор, тогда как оболочка остается практически лишенной пористости [50].

Учеными описывается возможность использования этерификации при 140°C в течение 5 мин для сшивания волокон, полученных электроформованием из растворов поливинилового спирта и полиакриловой кислоты [51].

Исключить необходимость проведения дополнительных операций позволит использование растворов интерполимерных комплексов (ИПК), обладающих набором уникальных физико-химических, коллоидных и механических свойств. Образование ИПК возможно благодаря взаимодействию комплементарных макромолекул, то есть таких соединений, функциональные группы которых способны к специфическим взаимодействиям, и геометрическое строение которых не создает препятствий для образования достаточно большого числа межмакромолекулярных связей в расчете на полимерную цепь [52].

Формирование интерполимерных соединений происходит при возникновении между макромолекулами сил различной природы: водородных связей, электростатических, ванн-дер-ваальсовых и донорно-акцепторных взаимодействий. В водных растворах существенную роль в стабилизацию поликомплексов вносят гидрофобные взаимодействия. В

соответствии с преобладанием какого-либо из взаимодействий в стабилизации ИПК, их делят на несколько основных классов [52 – 54]:

- интерполимерные комплексы, стабилизированные кооперативной системой водородных связей, образующиеся при взаимодействии протонодонорного и протоноакцепторного полимеров;
- полиэлектролитные комплексы (ПЭК), возникающие при взаимодействии полианиона и поликатиона;
- стереокомплексы, формирующиеся между некоторыми стереорегулярными полимерами за счет ванн-дер-ваальсовых сил;
- комплексы с переносом заряда (КПЗ), образующиеся при взаимодействии электронодонорной и электроноакцепторной пары.

В образовании некоторых комплексов могут участвовать несколько типов связей, тогда их относят к поликомплексам смешанного типа.

Интерполимерные комплексы получают простым смешением комплементарных полимеров, с последующим доведением рН реакционной среды до требуемых значений, а также в процессе матричного синтеза [55].

Потенциал использования ИПК определяется их особой структурой, представляющей последовательность водородных связей, возникающих между звеньями комплементарных макромолекул (гидрофобные участки), чередующиеся с дефектными местами (петлями), в которых находятся непрореагировавшие звенья разнородных макромолекул (гидрофильные участки) [56]. Структура комплекса, образованного комплементарными макромолекулами представлена на рис. 10.

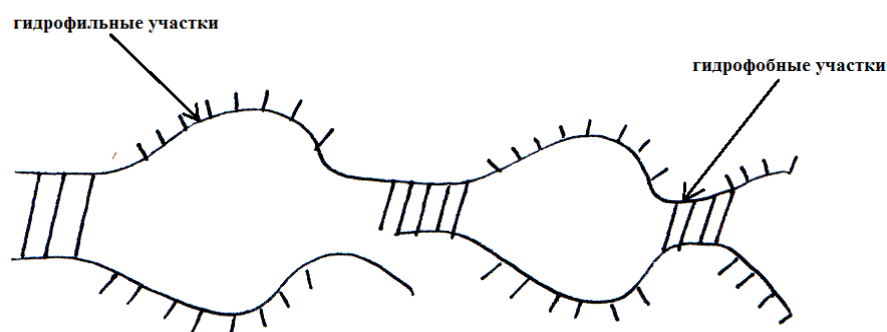


Рис. 10. Фрагмент ИПК [57]

Наличие упорядоченных и дефектных блоков определяет свойства ИПК, которые могут варьироваться путем изменения соотношений между комплексообразующими полимерами [58]. Если это соотношение составляет 1:1, то такие комплексы называются стехиометрическими (СПЭК). Образование подобных соединений происходит в несколько этапов. После смешения растворов полимеров формирующийся комплекс неустойчив и аморфен по структуре. В результате внутрикомплексной перестройки первичная структура приобретает более упорядоченное состояние за счет образования дополнительных связей. Затем вторичные структуры агрегируются за счет гидрофобных взаимодействий, возможно формирование фибриллярных структур, способных образовывать трехмерные сетки.

Стехиометрические комплексы имеют ленточное строение, нерастворимы в воде, но в присутствии влаги ограничено набухают и могут поглощать значительное количество воды [59, 60].

При смешении комплементарных соединений в неэквивалентных соотношениях формируются нестехиометрические комплексы (НПЭК). В большинстве случаев НПЭК растворимы в воде, так как они в значительном количестве содержат гидрофильные последовательности [61].

Изменяя глубину протекания реакции комплексообразования за счет варьирования pH реакционной среды можно добиться получения ИПК в виде растворов, гелей, малосольватированных порошков и сильносольватированных осадков.

С точки зрения возможности переработки ИПК методом электроформования, интерес представляют комплексы в виде растворов гидрофильных ассоциатов. Среди всего многообразия полимер-полимерных соединений для этих целей наиболее перспективны ИПК, стабилизированные кооперативной системой водородных связей. Такие поликомплексы образуются в водных растворах при взаимодействии поликарбоновых кислот с неионными полимерами, содержащими в своем составе

протоноакцепторные группы. Круг неионных полимеров, способных вступать к реакции комплексообразования довольно широк [52 – 54, 62].

Среди них:

- полимерные спирты (поливиниловый спирт, поливиниловый эфир этиленгликоля, поливиниловый эфир диэтиленгликоля);

- полимеры с простой эфирной связью в основной цепи (полиэтиленоксид, полипропиленоксид) или в боковой группе (поливинилметиловый эфир);

- полимеры акрилового типа (поли-2-гидроксиэтилакрилат, полиакриламид, поли-N-изопропилакриламид, поли-N,N-диметилакриламид);

- полимеры с лактамными группами (поливинилпирролидон, поливинилкапролактан);

- полисахариды (метилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, крахмал);

- прочие полимеры (поли-1-винилазолы, поли-5-винилтетразол, полиэтилоксазолин, поли-N-ацетилиминоэтилен).

В настоящей работе в качестве неионогенных полимеров выбраны поливиниловый спирт и полиэтиленоксид, так как именно их комплексы с полиакриловой кислотой изучены довольно хорошо. При использовании поликарбоновых кислот в качестве протонодонорных полимеров процесс комплексообразования в значительной мере зависит от рН системы, оказывающей влияние на степень диссоциации поликислоты. В нейтральных и щелочных средах из-за диссоциации полиакриловая кислота несет отрицательный заряд, ее цепи сильно развернуты. В слабокислых средах происходит постепенный переход к свернутым конформациям, а в сильноокислых – макромолекулы поликислоты приобретают форму статистического клубка [63]. Образование ИПК возможно ниже определенной критической величины рН (которая обуславливает переход диссоциированной формы поликислоты в недиссоциированную), так как

только неионизированные группы поликарбоновых кислот могут образовывать водородные связи. Для формирования ИПК необходимо минимальное содержание функциональных групп в полимере для обеспечения необходимого уровня плотности водородных связей между комплементарными макромолекулами. При достаточном количестве функциональных групп сетка водородных связей будет наиболее плотной, и, следовательно, ИПК более стабильным. При этом кривые зависимости оптической плотности системы поликарбоновая кислота – неионогенный полимер от pH характеризуются резким переходом от прозрачного раствора к мутному с последующим выпадением ИПК в осадок. Значение pH, при котором наблюдается такой переход, называется критическим (pH_{кр}) [54, 62, 64].

Величина pH_{кр} показывает насколько интерполимерный комплекс стабилен при его образовании. Увеличение pH_{кр} свидетельствует о большей стабильности ИПК ввиду формирования более равномерной сетки водородных связей. С ростом молекулярной массы и концентрации взаимодействующих полимеров значения pH_{кр} увеличиваются. Кроме того, pH_{кр} зависит от природы и концентрации взаимодействующих макромолекул, ионной силы раствора, а также присутствия различных веществ в растворе [65 – 69].

В средах близких к нейтральным, когда pH > pH_{кр} и в макромолекулах полиакриловой кислоты присутствует большое число ионизованных групп, формируются интерполимерные гидрофильные ассоциаты развернутой структуры, имеющие устойчивость к агрегации [70].

Именно такие ассоциаты представляют интерес для переработки методом электроформования. Предполагается, что материалы, полученные из растворов ИПК, будут способны поглощать и удерживать в себе большое количество влаги. Такие свойства необходимы при создании изделий санитарно-гигиенического назначения, в том числе средств ухода за детьми (подгузников).

Конструкция детского подгузника, каждый элемент которого выполняет строго определенные функции, представлена на рис. 11.

Верхний слой (Top-sheet) вплотную прилегает к коже ребенка. Материал должен быть мягким, иметь высокие гигиенические показатели и обладать односторонней проводимостью. Для производства таких слоев, как правило, используют термобонд плотностью от 17 до 22 г/м², изготовленный из полипропиленовых или смеси полипропиленовых и полиэфирных волокон, а также двухслойный спанбонд плотностью 10 – 20 г/м² из полипропиленовых волокон.

Антифекальный барьер фиксирует влагу внутри подгузника и предотвращает его деформацию без сковывания движения ребенка. Слой производят из двух-, трех- и четырехслойных нетканых полотен плотностью 12 – 22 г/м², изготовленных из полипропиленовых волокон по технологии спанбонд.

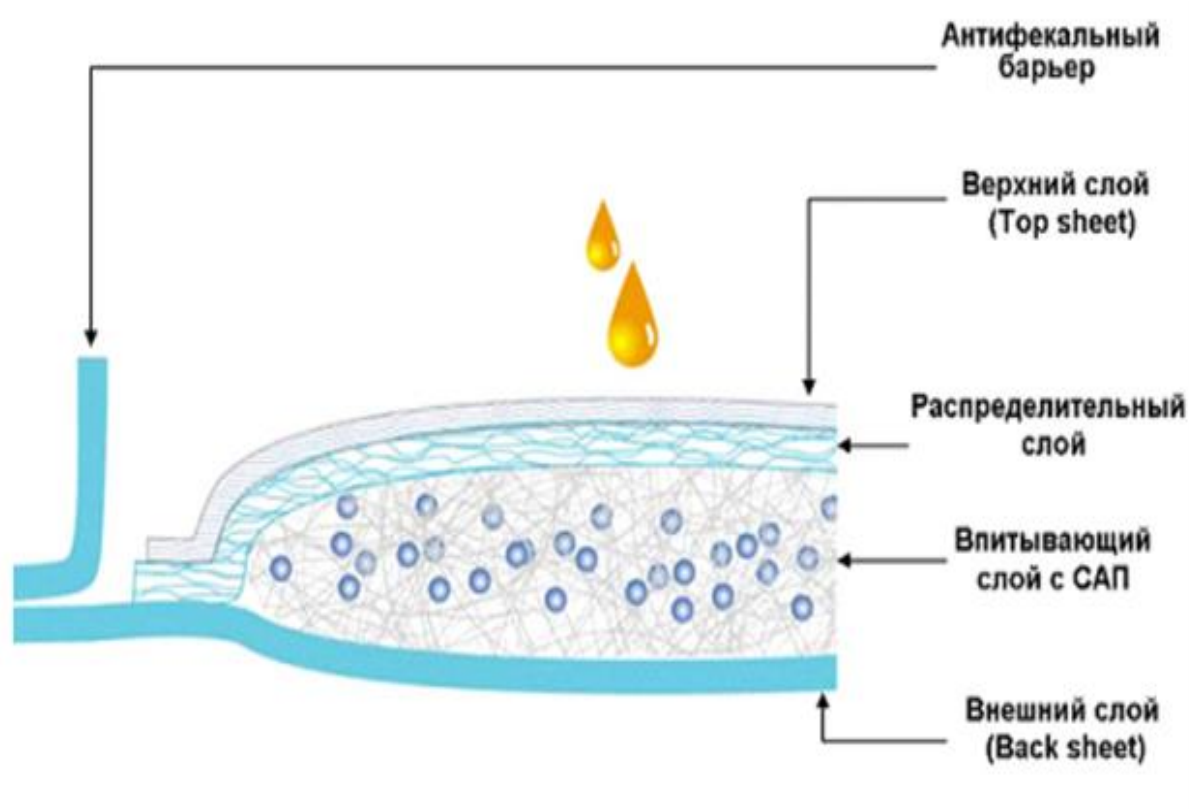


Рис. 11. Конструкция детского подгузника [71]

Для изготовления **распределительного слоя** применяют материалы термобонд плотностью 15 – 30 г/м² из смеси полипропиленовых и полиэфирных волокон.

Внутренний слой, как правило, состоит из распушенной целлюлозы и содержит специальный порошкообразный абсорбент, способный за счет набухания и образования гидрогелей поглощать и удерживать большие количества жидкости. Суперабсорбирующие полимеры создаются на основе акриловой кислоты и ее солей и производных, полимеризованных в растворе или в суспензии [72].

Внешний слой (Back sheet) препятствует проникновению влаги из абсорбирующего слоя наружу. Обычно его изготавливают из текстурированной полиэтиленовой пленки [71]. Иногда может использоваться и композит – так называемый «спанбонд-мелтблаун-спанбонд» (SMS), ламинированный влагостойкой пленкой [73].

Девяносто семь процентов подгузников, реализуемых в нашей стране, поступает из-за рубежа (рис. 12).

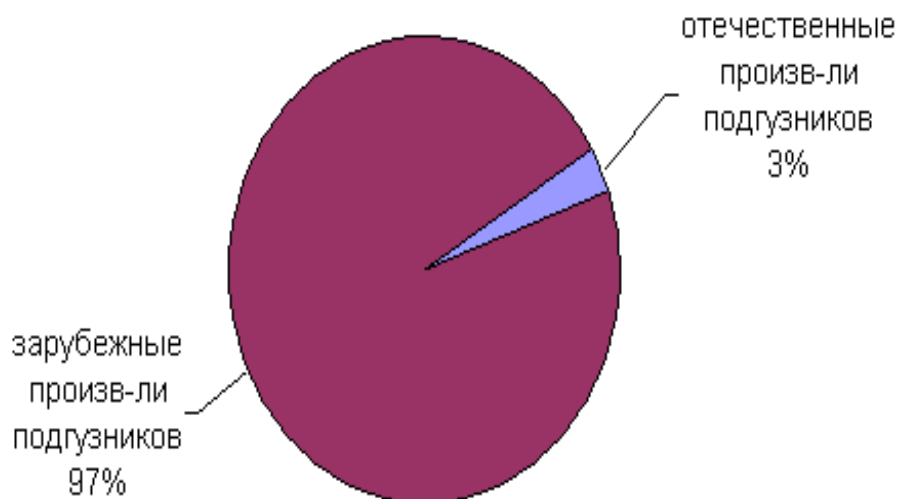


Рис. 12. Соотношение отечественных и западных производителей на рынке подгузников [74]

На российском рынке преобладают следующие производители: P&G (марка Pampers), Kimberly-Clark (марка Huggies), SCA (марка Libero) и концерн «Калина» (марка «Поппинсы»). Как видно из рис. 13, большинство родителей отдают предпочтение марке Pampers (48% общероссийских продаж), отечественные производители находятся на последнем месте (всего 9%) [74].

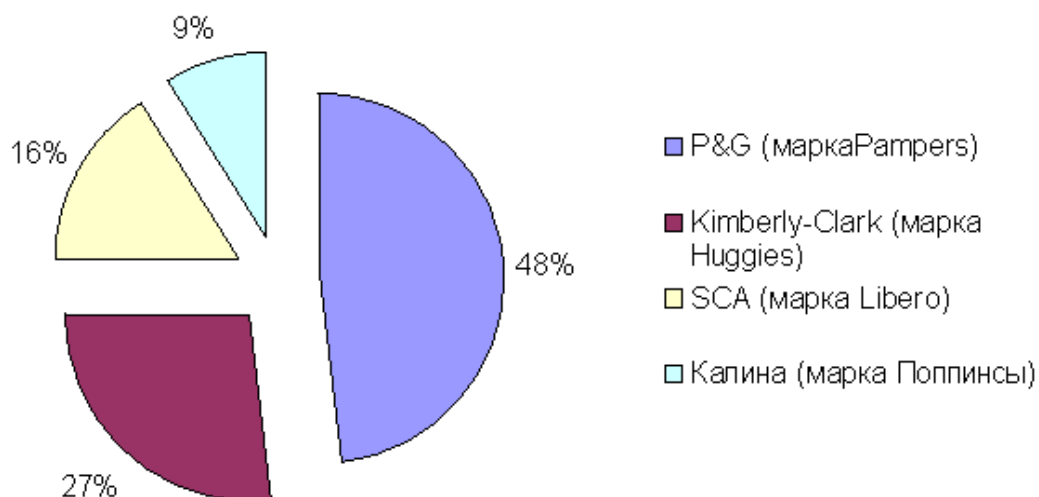


Рис. 13. Структура российского рынка подгузников по производителям, % от объема продаж [74]

Детские товары требуют постоянного обновления, в связи с этим становится актуальной замена полотен, произведенных по технологиям спанбонд и термобонд, на материалы, полученные по стремительно развивающейся технологии электропрядения, в частности, для изготовления распределительных слоев.

Основываясь на данных литературного обзора, становится очевидной перспективность использования метода электроформования для создания изделий санитарно-гигиенического назначения. Последующие главы будут посвящены разработке составов формовочных растворов ИПК и технологии получения на их основе нетканых материалов для производства распределительных слоев подгузников.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Поливиниловый спирт (ПВС) – водорастворимый синтетический линейный термопластичный полимер с пленкообразующими свойствами. Характеризуется присутствием в макромолекулах разветвлений, ацетатных (0,1 – 3% по массе) и вицинальных групп ОН (1 – 2 мол.%). Благодаря наличию гидроксильных групп, связанных водородными связями, обладает высокой полярностью. Температура стеклования 85 – 90°C, температура плавления 225 – 230°C, температура начала разложения 160 – 170°C, температура быстрого разложения около 230 – 240°C.

Гигроскопичен. Растворяется в холодной воде крайне медленно, но при повышенных температурах (около 90°C) достаточно быстро переходит в раствор. При нагревании растворим в водных растворах роданидов, моно-, ди- и триэтанолaminaх, этилендиамина, диэтилентриамине, триэтилентетраамине, полиэтиленполиамине, гидразингидрате, мочеvine, феноле, формамиде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, пирролидоне, этилен -, диэтилен - и триэтиленгликоле, глицерине. При длительном хранении водные растворы структурируются вследствие постепенного нарастания числа водородных связей между макромолекулами и увеличения надмолекулярных образований [75 – 77].

В работе использовали ПВС марки ВF-17, с молекулярной массой 87 кДа и степенью гидролиза 75 – 85%, степенью полимеризации около 1700, фирмы «ChangChunPetrochemicalCO., LTD», Тайвань в виде водных растворов с концентрацией от 8 до 14 мас.%

Полиакриловая кислота (ПАК) – порошок белого цвета. Температура стеклования 80°C, температура деструкции 230°C. Полиакриловая кислота растворяется в воде, формамиде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, метиловом спирте; не растворяется в своем мономере, хлороформе, ароматических углеводородах и кетонах, безводном диоксане. Водные

растворы ПАК имеют высокую вязкость, обусловленную ионизацией полимера [75].

В работе использовали ПАК с молекулярной массой 250 кДа, произведенную в соответствии с ТУ 6-02-137-91 радикальной полимеризацией акриловой кислоты с применением персульфата аммония и дисульфата натрия в качестве инициаторов (ФГУП «НИИ химии и технологии полимеров им. ак. В. А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск, Россия) в виде водных растворов с концентрацией от 10 до 40%.

Полиэтиленоксид (ПЭО) – термопластичный полимер, в зависимости от молекулярной массы делят на две группы. Первые (называемые также полиэтиленгликолями) имеют молекулярный вес от 200 до 40 000. Полиэтиленгликоли с молекулярной массой до 1000 являются жидкими веществами, полностью растворимые в воде с плотностью 1125 кг/м³. Полиэтиленгликоли более высокой молекулярной массы представляют собой воскообразные вещества с плотностью до 1200 кг/м³. Вторые имеют молекулярную массу от 40 000 до 10⁷. Обладает весьма высокой степенью кристалличности, которая может достигать 95%. Полиэтиленоксид растворим в бензоле, этилендихлориде, ацетонитриле, четыреххлористом углероде, хлороформе, диметилформамиде и других органических растворителях, при повышенных температурах растворяется в спиртах, ацетоне, анизоле, диоксане. Не растворяется в парафинах, гликолях, глицерине. Неограниченно растворяется в воде, но выпадает в осадок из водных растворов выше 100°C, а также при введении неорганических солей. Растворение ПЭО в воде сопровождается образованием водородных связей между эфирным кислородом звена окиси этилена и водородами молекулы воды [77 – 79].

В работе использовали ПЭО с молекулярной массой 1·10⁶ Да (Sigma Aldrich, США) в виде растворов с концентрацией от 2 до 10%.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Определение реологических свойств растворов полимеров

Для определения кажущейся вязкости использовали вискозиметр Брукфильда DV-II-Pro (рис. 14). Испытания проводили по методике ГОСТ 25271-93.

В химический стакан, наполненный раствором, опускали шпindel, погружая его в раствор под углом 45° к поверхности жидкости. Шпindel закрепляли на оси аппарата в вертикальном положении и приводили во вращение синхронным двигателем с постоянной скоростью. Сопротивление жидкости вращению шпинделя, зависящее от вязкости раствора, обуславливало крутящий момент, который фиксировался соответствующим измерителем на табло вискозиметра. Когда измеритель показывал постоянную величину, снимались показатели кажущейся вязкости.



Рис. 14. Вискозиметр DV-II-Pro

Измерение вязкости при простом сдвиге проводили на ротационном вискозиметре Rheotest-2 (рис. 15). Исследуемую композицию помещали между двумя соосными цилиндрами. Внутренний цилиндр, вращающийся с постоянной угловой скоростью, соединен с измерительным валом и цилиндрической винтовой пружиной, позволяющей замерять действующий

момент внутреннего цилиндра. Возникающая нагрузка в пружине снималась с помощью потенциометра сопротивления, изменение тока диагонального моста пропорционально крутящему моменту пружины.

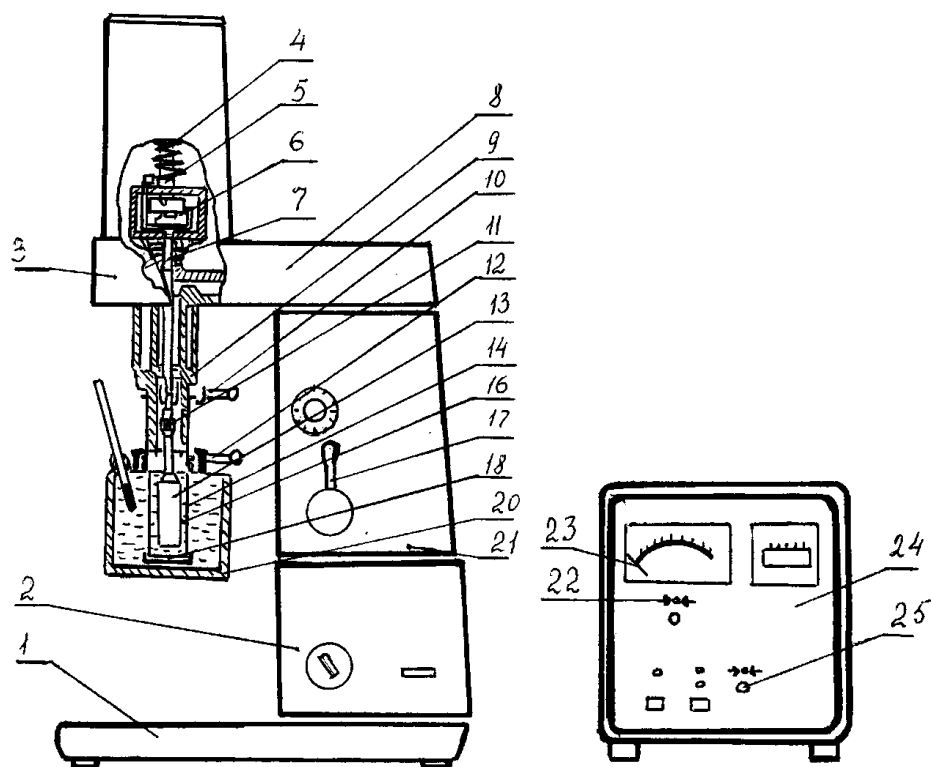


Рис. 15. Ротационный вискозиметр «Реотест-2»:

1 – основание прибора, 2 – асинхронный двигатель, 3 – передаточный механизм, 4 – динамометр, 5 – измерительный вал, 6 – измерительный орган, 7 – приводный вал, 8 – переключатель диапазонов, 9 – гильза, 10 – затяжной рычаг, 11 – муфта, 12 – затяжной рычаг, 13 – внутренний цилиндр, 14 – внешний цилиндр, 15 – шкала, 16 – исследуемый состав, 17 – рукоятка коробки передач, 18 – вставка, 19 – запорная крышка, 20 – баня термостата, 21 – коробка передач, 22 – нуль пункт, 23 – стрелка, 24 – измерительный прибор, 25 – нуль компенсации [80]

Для определения вязкости использовали значения сдвигового напряжения и градиента скорости сдвига. Значения градиента скорости для каждой измерительной системы выбирали из стандартных табличных данных, сопоставленных со скоростными режимами.

Напряжение сдвига рассчитывали по формуле

$$\tau = Z \cdot \alpha, \text{ дин/см}^2, \quad (2.1)$$

где Z – константа измерительной пары; α – значение, прочтенное со шкалы регистрирующего прибора.

Вязкость рассчитывали по формуле

$$\eta = \tau / D, \text{ Пз}, \quad (2.2)$$

где η - эффективная вязкость; D - градиент скорости, определяемый по табличным данным для конкретного измерительного узла.

2.2.2. Измерение электропроводности полимерных растворов

Электропроводность растворов измеряли с помощью кондуктометра Эксперт-002 (рис. 16). Электрод-анализатор погружали в исследуемый раствор. После установления на дисплее стабильного показания считывали значение электропроводности.



Рис. 16. Кондуктометр Эксперт-002

2.2.3. Измерение поверхностного натяжения полимерных растворов методом отрыва кольца

Определение поверхностного натяжения заключалось в измерении силы, необходимой для отрыва кольца от поверхности жидкости. Силу измеряли с помощью торсионных весов (рис. 17).

Исследуемую жидкость наливали в сосуд 2, установленный на столике 3, укрепленном на вертикальной кремальере 4. Прокаленное в окислительном пламени газовой горелки платиновое кольцо 1 подвешивали к коромыслу и уравнивали поворотом рычага весов.

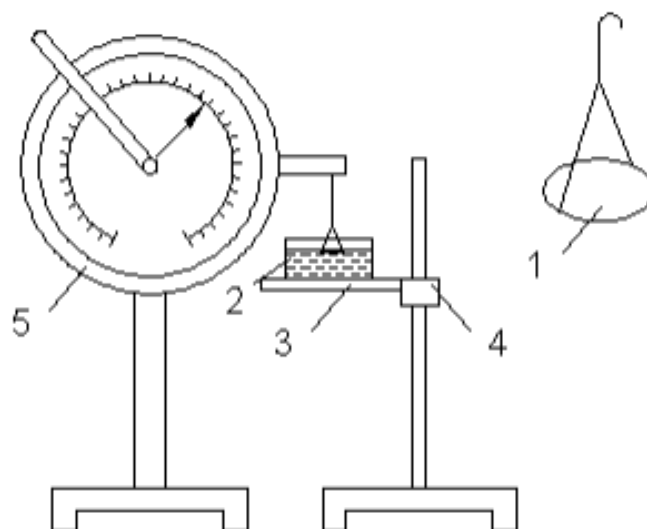


Рис. 17. Схема установки для определения поверхностного натяжения методом отрыва кольца: 1 – платиновое кольцо, 2 – сосуд с исследуемой жидкостью, 3 – стол, 4 – кремальера, 5 – торсионные весы

Стол с сосудом поднимали до соприкосновения поверхности жидкости с кольцом, которое удерживалось на поверхности жидкости силами поверхностного натяжения. Затем рычаг весов медленно поворачивали до тех пор, пока кольцо не оторвется от поверхности жидкости.

Первоначально измеряли силу отрыва кольца от поверхности стандартной жидкости с известным поверхностным натяжением, затем исследовали полимерные растворы.

В момент отрыва кольца вытягивающая сила равна

$$F = F_Q = 4\pi R\sigma, \quad (2.3)$$

где F_Q – сила поверхностного натяжения; σ – поверхностное натяжение.

Для стандартной жидкости уравнение (2.3) имеет вид

$$F_0 = 4\pi R\sigma_0 \quad (2.4)$$

Разделив уравнение (2.3) на уравнение (2.4), получим

$$F/F_0 = \sigma / \sigma_0 = n/n_0,$$

где n и n_0 – отсчеты по шкале лимба для испытуемой и стандартной жидкости, пропорциональные силе отрыва.

Тогда поверхностное натяжение исследуемой жидкости

$$\sigma = \sigma_0 \cdot n/n_0 = K \cdot n, \quad (2.5)$$

где K – постоянная прибора для данного кольца при неизменном натяжении нити.

2.2.4. Метод турбидиметрического титрования

Сущность метода турбидиметрического титрования заключалась в равномерном титровании раствора полимера комплементарным ему раствором второго полимера, в результате чего из композиции начиналось осаждение частиц образующегося комплекса, вызывающее помутнение раствора. Мутность раствора и пропорциональная ей оптическая плотность среды увеличивались по мере добавления второго полимера до полного выделения комплекса из раствора.

В работе оптическую плотность реакционной смеси определяли с помощью однолучевого электрического колориметра КФО при длине волны 340 нм. Измерения проводили по отношению к оптической плотности дистиллированной воды.

Измерение рН растворов проводили на электронном рН-метре со стеклянным и хлоркалийевым электродами.

2.2.5. Метод вискозиметрии

Метод основан на измерении перепада давления между концами капилляра и соответствующей объемной скорости истечения при ламинарном течении исследуемой жидкости через капиллярный канал с известной и постоянной формой поперечного сечения.

Вязкость растворов определяли на вискозиметре Уббелоде с временем истечения воды 87,2 сек, точность измерения составляла $\pm 0,005$ г/дл, температура растворов – 22° С.

2.2.6. Методика получения волокнистых материалов

Электростатическое формование волокнистых материалов проводили по технологии Nanospider™ на оборудовании для непрерывного производства волокнистых слоев (рис. 18).

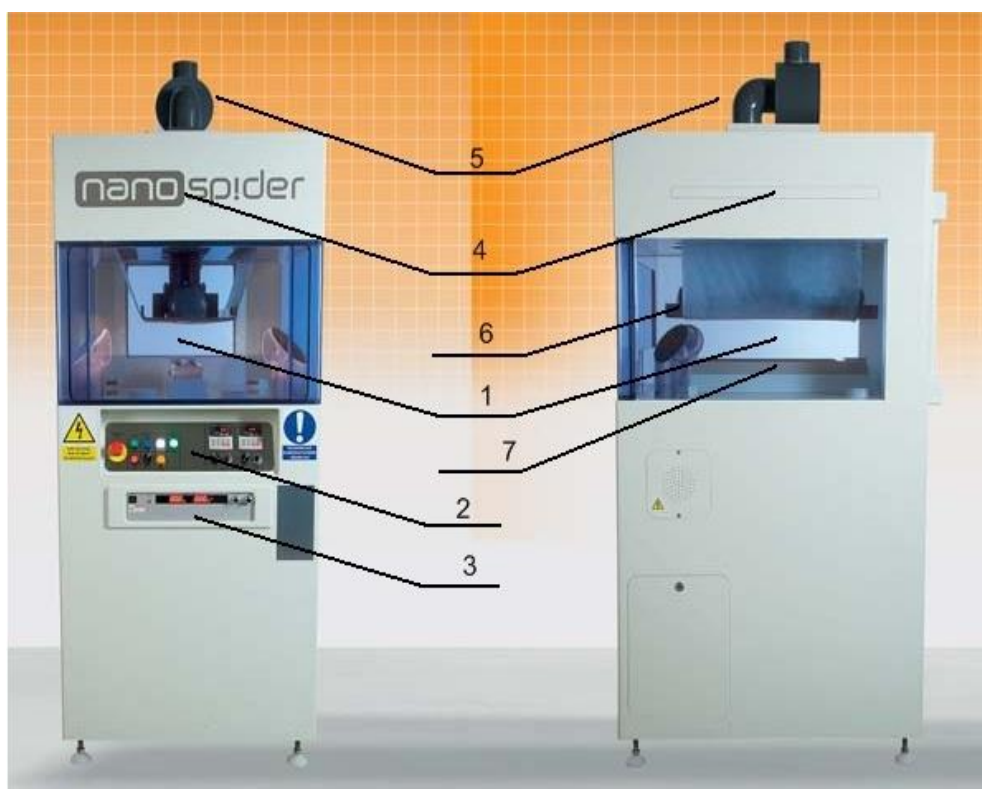


Рис. 18. Установка для электроформования по технологии Nanospider™ NS LAB 500:

1 – рабочее «формовочное» пространство, 2 – панель управления, 3 – панель источника высокого напряжения, 4 – пространство намотки/размотки несущего текстиля, 5 – отверстия вентиляции, 6 – сменный собирательный электрод, 7 – формовочная ванна с электродом [26]

Формование волокон осуществляли с поверхности электрода в виде цилиндра, частично погруженного в прядильный состав. При вращении цилиндра из раствора выносился тонкий слой полимера, из которого вытягивались струи, преобразующиеся в электрическом поле в нановолокна.

Затем они захватывались полосой несущего текстиля, формируя тонкий непрерывный слой. Текстиль с нанесенным слоем нановолокон наматывался на цилиндрический накопитель, который находился в верхней части устройства над прядильным пространством.

Формовочное пространство предназначено для осуществления самого процесса прядения волокон из раствора полимера. В верхней части формовочной зоны из области намотки выходит регулируемая по высоте труба, в которой размещен верхний статический электрод. Нижний вращающийся электрод располагается в ванне на дне формовочного пространства. При вращении электрод смачивается прядильным раствором и выносит струи полимера в формовочную область [26].

Установка позволяет выставлять необходимые параметры для формирования волокнистых холстов, такие как напряжение, расстояние между электродами, скорости вращения электрода и движения подложки.

2.2.7. Исследование размерных характеристик отдельных волокон и нетканых материалов

Методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Hitachi TM-1000 определяли диаметр волокон и оценивали структуру нетканых материалов. Полученные фотографии обрабатывали в программе Photoshop. Построение гистограмм распределения волокон по диаметрам осуществляли после измерения выборки не менее 300 волокон. Результаты обрабатывались с помощью программы Excel.

2.2.8. ИК-спектроскопия

Измерения проводились методом нарушенного полного внутреннего отражения, основанном на эффекте полного внутреннего отражения от границы раздела между НПВО-элементом с высоким показателем преломления и исследуемым объектом с меньшим показателем преломления. Измерения проводили на приборе «Nicolet 6700» «ThermoScientific» (США).

Спектральный диапазон прибора составлял от 40000 до 4 см^{-1} ; разрешение $0,1 \text{ см}^{-1}$. Спектры обрабатывали на компьютере с помощью пакета прикладных программ.

2.2.9. Термические методы анализа

Метод термического анализа основан на непрерывной регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды.

Дифференциальная сканирующая калориметрия отличается от термического анализа возможностью регистрации теплового потока, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева или охлаждения. В этом методе образец и эталон нагреваются или охлаждаются с одинаковой скоростью.

В работе анализ материалов проводили динамическим методом (ТГА) (при изменении температуры печи во времени при постоянной скорости нагрева) на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDTQ600 V10.9 Build 20 (TA Instruments (США)) в интервале температур от 0 до 450°C при скорости нагревания $10^\circ \text{C}/\text{мин}$ в среде аргона.

2.2.10. Методика определения показателей физико-механических свойств волокнистых материалов

Измерение показателей физико-механических свойств волокнистых материалов выполняли на разрывной машине РМ-3-1 (рис. 19) методом наложения на элементарную пробу материала разрушающего усилия F с фиксированием его и измерением разрывной длины L и относительного удлинения ε . Величину разрушающего усилия выражали в ньютонах, разрывную длину – в метрах и относительное удлинение – в процентах.

При выполнении измерений механических свойств материалов соблюдали следующие условия. При изготовлении элементарных проб не допускали загрязнений или разрушений пробы с потерей ее массы, влияющей

на измерения. Элементарные пробы из материала при измерении имели ширину $15,0 \pm 0,5$ мм длину между зажимами $60,0 \pm 0,5$ мм. Скорость движения нижнего зажима устанавливали 25 ± 5 мм/мин. При работе на разрывной машине подключенной к компьютеру все значения в процессе измерения сразу в цифровом виде откладывались на кривой нагрузка-удлинение.

Разрывная длина рассчитывалась по следующей формуле:

$$L = (F \cdot l_0 / m_0) \cdot 10^3, \quad (2.6)$$

где L - разрывная длина пробы, м; F - разрушающее усилие, Н; m_0 - масса разорванной элементарной пробы, г; l_0 - начальная длина образца, м.

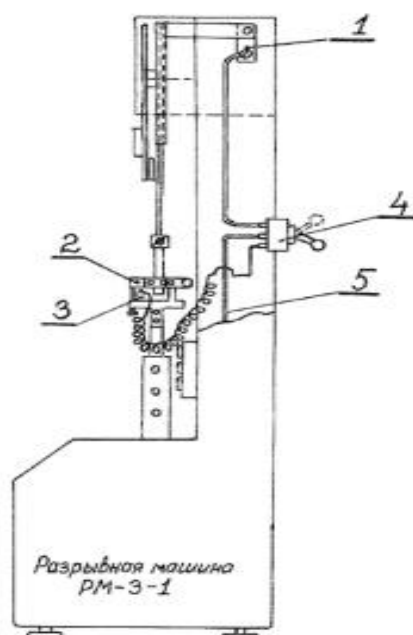


Рис. 19. Разрывная машина: 1 - контакт реле отключения при максимальном усилии разрыва, 2 – нижний зажим, 3 – контакт отключения при разрыве образца, 4 – тумблер двухпозиционный, 5 – провод к реле отключения

2.2.11. Методика определения паропроницаемости волокнистых материалов

Определение показателя паропроницаемости образцов волокнистых материалов проводилось по ГОСТ 22900-78. Для испытания из материала вырезали образцы диаметром 35 мм. После кондиционирования образцы помещали в стаканчики с дистиллированной водой. Стаканчики с образцами

и дистиллированной водой взвешивали, а затем помещали в эксикатор со 100% H_2SO_4 на 18 часов. Схема помещения образцов в эксикатор приведена на рис. 20.

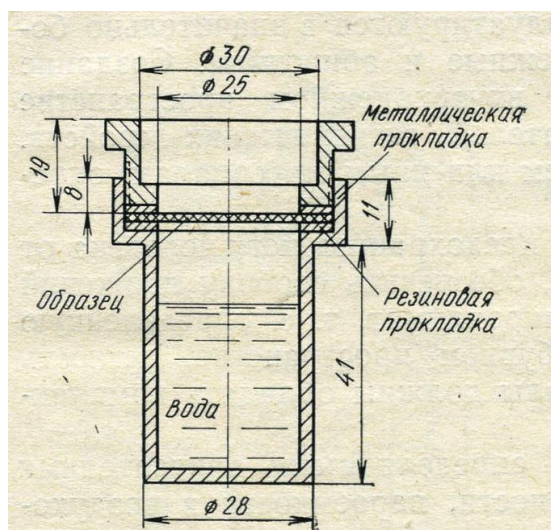


Рис. 20. Схема помещения образца в эксикатор для определения значения паропроницаемости

По истечении 18 часов стаканчики с образцами вынимали из эксикатора и взвешивали. Затем производилась повторная установка стаканчиков с образцами в эксикатор на 6 часов. После 6 часов стаканчики с образцами вновь извлекали из эксикатора и взвешивали. Полученные данные о потере массы использовали для расчета значения паропроницаемости по формуле

$$\Pi = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau}, \quad (2.7)$$

где Π – паропроницаемость, $mg/cm^2 \cdot час$; m_1 и m_2 – масса стаканчика до и после помещения в эксикатор на 18 часов соответственно, mg ; S – рабочая площадь образца, cm^2 ; τ – время проведения испытания, $ч$.

2.2.12. Методика определения гигроскопичности и влагоотдачи волокнистых материалов

Определение показателей гигроскопичности и влагоотдачи образцов волокнистых материалов проводили по ГОСТ 8971-78. Обе методики носят весовой характер, где величины определяются исходя из изменения массы

испытываемых образцов и выражаются в процентах. Для определения гигроскопичности и влагоотдачи материала из него вырезали образцы размером 5x5 см и взвешивали их на аналитических весах после кондиционирования. Затем образцы помещали в эксикатор с дистиллированной водой на 16 часов. Эксикатор устанавливали в термостат для контроля температуры в процессе испытания. После 16 часов образцы извлекали из эксикатора и взвешивали. Полученные данные использовали для расчета гигроскопичности образцов по следующей формуле

$$\Gamma = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%, \quad (2.8)$$

где Γ – гигроскопичность, %; m_1 и m_2 – масса образца до и после помещения в эксикатор соответственно.

После взвешивания образцы оставляли в помещении при 20°C и относительной влажности 65% на 8 часов. После истечения данного срока образцы вновь взвешивали и определяли влагоотдачу по формуле

$$B = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \cdot 100\%, \quad (2.9)$$

где B – влагоотдача, %; m_2 и m_3 – масса образца до и после высушивания при комнатной температуре соответственно.

2.2.13. Определение сорбционных свойств материалов

Определение сорбционных свойств нетканых материалов по отношению к парам воды проводили весовым методом. Образцы выдерживали в эксикаторах с определённым значением относительной влажности воздуха. 100%-ная влажность создавалась насыщенными парами воды при 20-22°C.

Для изучения процесса сорбции паров воды во времени образцы помещали в закрытые и взвешенные заранее бюксы, затем взвешивали через определённые промежутки времени с помощью электронных весов с точностью до 0,0001 г. Сорбционную ёмкость рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100\%, \quad (2.10)$$

где m – масса исходного образца, термостатированного в эксикаторе с концентрированной H_2SO_4 (или в термошкафу в течение 1 часа при $T=120^\circ C$) до постоянной массы, г; m_1 – масса образца увлажнённого в эксикаторе с определённой относительной влажностью до постоянной массы, г.

2.2.14. Метод определения капиллярности

Капиллярность материалов определяли по ГОСТ 3816 – 81 не менее чем на пяти пробах каждого из полученных волокнистых материалов. Размер пробы – 30×150 мм. В связи малым диаметром волокон в нетканых материалах исследования проводили по подъему масла.

Для испытания один конец полоски образца крепили в лапке штатива, а другой располагали над резервуаром с маслом так, чтобы поверхность нижнего основания полоски соприкасалась с поверхностью масла, но не погружалась в него. Температура масла в течение испытания поддерживается постоянной в пределах $90 - 100^\circ C$.

Степень капиллярности материалов определялась высотой, на которую поднимается масло в пробе за три периода испытаний: 1-й период – 5 мин, 2-й – 10 мин, 3-й – 20 мин. Измерение высоты производили в трёх местах с каждой стороны пробы. Характеристикой капиллярности является среднеарифметическое значение параллельных результатов измерений.

Прибор для определения капиллярности представлял собой планку 1 с металлическими иглами 2, закрепленными в ее центре на расстоянии 15 мм одна от другой (рис. 21).

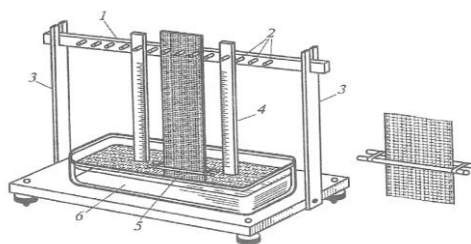


Рис. 21. Схема прибора для определения капиллярности материалов: 1 – планка, 2 - металлические иглы, 3 – штатив, 4 – линейка, 5 - стеклянные палочки, 6 – сосуд

Планку с иглами закрепляли между лапками и штативами 3. По краям и посередине планки к иглам подвешивали линейки 4. Полоску материала накалывали одним концом на иглы планки, другой – пропускали между стеклянными палочками 5, края которых закрепляли резиновыми колечками. Под полоски образцов устанавливали сосуд 6, наливали в него масло в таком количестве, чтобы оно покрыло стеклянные палочки, а нулевое деление линейки совпадало с уровнем раствора, после чего включали секундомер. Через 5, 10, 20 и 60 мин отмечали по линейке высоту h подъема масла.

Согласно Уошбурну [81] скорость капиллярного поднятия жидкости в вертикальном цилиндрическом капилляре определяется уравнением:

$$dh / dt = r^2 / 8\eta h \cdot (2\delta \cos\theta / r - \rho gh), \quad (2.11)$$

где h – высота поднятия; t – время; δ – поверхностное натяжение жидкости; θ – краевой угол натекания, образуемый жидкостью со стенкой капилляра; g – ускорение силы тяжести; ρ – плотность жидкости; r – радиус капилляра, считающийся равным радиусу мениска; η – вязкость жидкости.

Капиллярное течение жидкостей через капиллярно-пористое тело, классическим примером которого служит текстильный материал, можно описать уравнением Уошборна в виде:

$$l_m \cdot \ln [l_m / l_m - l_i] - l_i = r^2 \cdot \rho \cdot g / 8\eta \cdot t, \quad (2.12)$$

где l_m – максимальная длина заполнения капилляров в ткани, соответствующая высоте поднятия жидкости по капилляру при установившемся равновесии; r – радиус капилляра; ρ – плотность жидкости; η – вязкость жидкости.

Максимальную высоту подъема жидкости по капиллярам находили по уравнению Волкова:

$$l = l_m \cdot k \cdot t / 1 + k \cdot t \quad (2.13)$$

или

$$l = l_m \cdot t / t_0 + t \quad (2.14)$$

В линейной форме:

$$t / l = 1 / l_m \cdot k + t / l_m \quad (2.15)$$

или

$$t / l = t_0 / l_m + t / l_m, \quad (2.16)$$

где l – высота подъема жидкости по образцу ткани t ; l_m – максимальная высота подъема жидкости; k – константа скорости впитывания жидкости тканью ($k = 1 / t_0$); t_0 – время заполнения половины высоты максимального подъема жидкости по ткани.

2.2.15. Статистическая обработка данных

Математическую обработку результатов испытаний – определение средних значений показателей и доверительных интервалов проводили для уровня вероятности 0,95. Погрешность величины измеряли по формуле:

$$\delta = \pm t \cdot \sigma_n, \quad (2.17)$$

где t – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95; σ_n – средняя квадратичная ошибка измерений.

$$\sigma_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}, \quad (2.18)$$

где x_i – данное измерение, \bar{x} – среднееарифметическое значение.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ И РАЗРАБОТКА ФОРМОВОЧНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРО- И НАНОВОЛОКОН

3.1. Изучение влияния реологических свойств индивидуальных растворов полимеров на процесс электроформования

В качестве комплексообразующих полимеров для получения волокон методом бескапиллярного прядения на установке «NanospiderTM» в работе использовали полиакриловую кислоту (ПАК), как водорастворимый протонодонорный полимер, и такие протоноакцепторные неионогенные полимеры как поливиниловый спирт (ПВС) и полиэтиленоксид (ПЭО). Эти системы представлялись наиболее предпочтительными для исследования возможности их применения в качестве прядильных растворов в процессе электроформования, поскольку комплексы на их основе, полученные в водной среде, к настоящему моменту достаточно хорошо изучены, а все выбранные комплементарные соединения широко используются при производстве изделий медицинского и санитарно-гигиенического назначения.

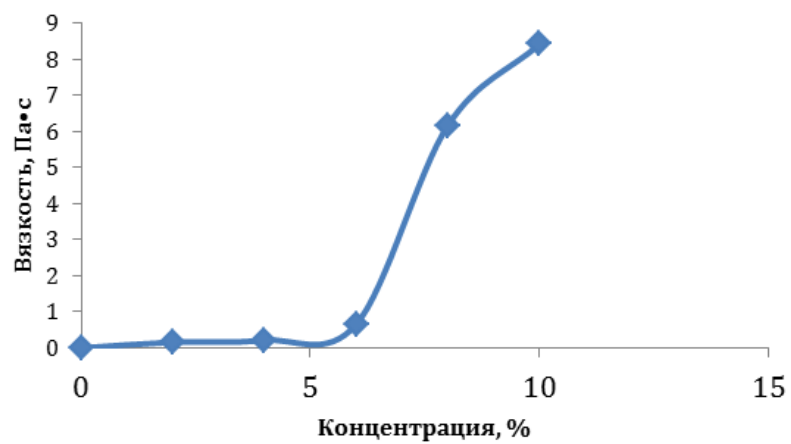
Несмотря на широкое использование ПВС, ПЭО и ПАК, а также их смесей в качестве прядильных составов и технологических добавок для получения волокон по электрокапиллярной технологии, данные о них относительно бескапиллярного прядения на установке «NanospiderTM» носят разрозненный и несистематизированный характер. Поэтому на первом этапе исследований представлялось необходимым оценить волокнообразующую способность растворов этих индивидуальных полимеров.

Для получения формования волокон и нетканых материалов в работе использовали растворы комплексообразующих полимеров в широком диапазоне концентраций – от 8 до 16% для ПВС, от 2 до 10% для ПЭО с шагом варьирования 2% и для ПАК от 10 до 40% с шагом варьирования 5%.

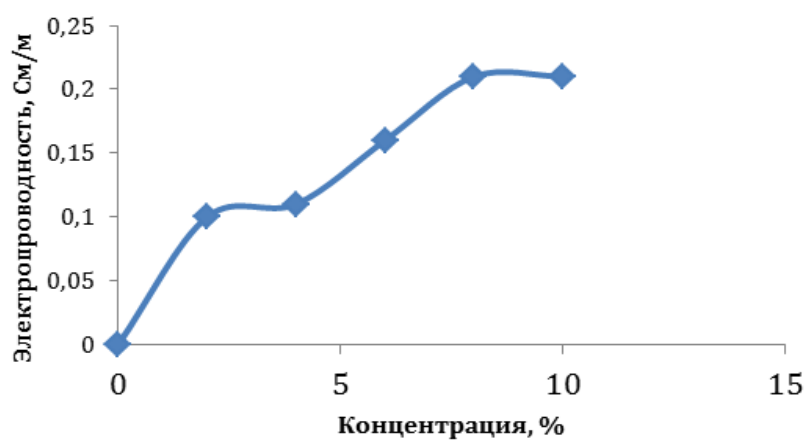
Из литературных данных известно, что основными параметрами электроформования, обеспечивающими стабильность процесса и образование бездефектных волокон, являются вязкость, электропроводность и поверхностное натяжение растворов, значения которых, согласно теоретическим предпосылкам, должны находиться в определенных интервалах значений: динамическая вязкость от 0,05 до 1 Па·с, электропроводность от 0,1 до 0,8 – 1,0 См/м и поверхностное натяжение ~ 50 мН/м [21]. В работах [82 – 86] отмечено, что снижение указанных характеристик до критического уровня может являться причиной образования дефектов в виде веретенообразных утолщений («груш» или «бусин»). Тем не менее, эти показатели установлены для ограниченного круга полимеров и требовали уточнения для исследуемых в работе композиций.

На рис. 22 – 24 представлены кривые зависимости вязкости (а), удельной электропроводности (б) и поверхностного натяжения (в) от массовой концентрации полимеров. Видно, что с ростом концентрации неионогенных полимеров (рис. 22 – 23 (а, б, в)) в растворах происходит практически линейное увеличение вязкости, электропроводности и поверхностного натяжения. Концентрационный диапазон резкого увеличения вязкости для ПЭО составляет 5 – 10%, для ПВС – 12 – 16%, что связано с их разной молекулярной массой. Рост электропроводности и поверхностного натяжения связан с неионогенным характером данных полимеров.

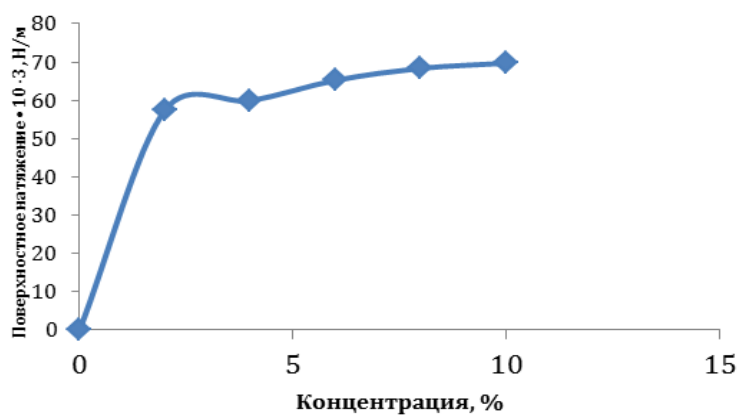
Для растворов ПАК аналогичный вид кривых имеет место только в случае вязкости и поверхностного натяжения. Изменение значений электропроводности с ростом концентрации носит экстремальный характер, что в целом соответствует поведению слабых полиэлектролитов [87, 88].



а

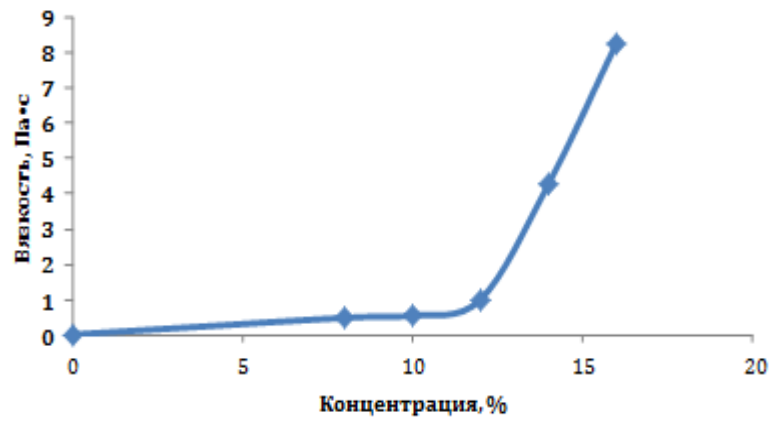


б

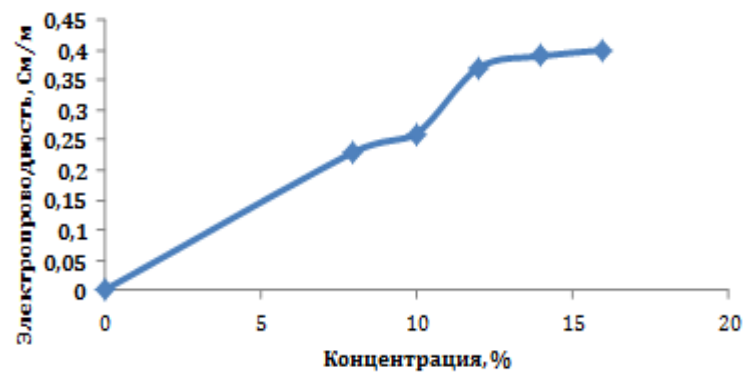


в

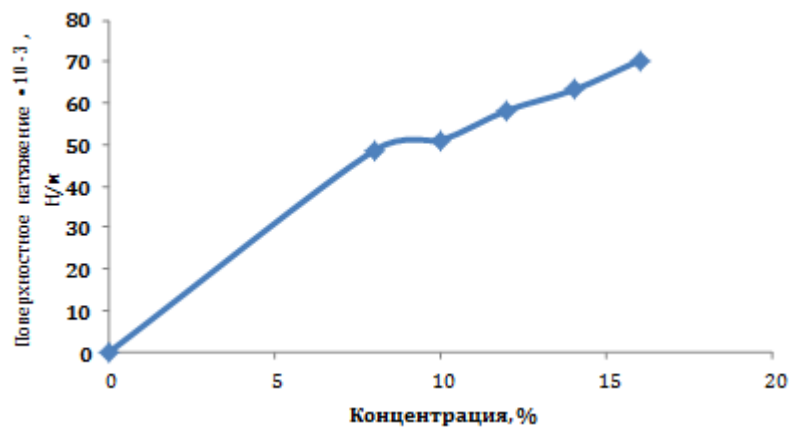
Рис. 22. Зависимость вязкости (а), удельной электропроводности (б) и поверхностного натяжения (в) от массовой концентрации полиэтиленоксида в воде



а

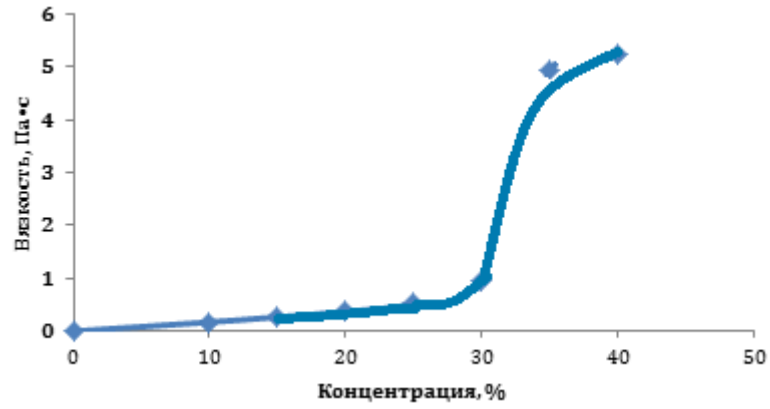


б

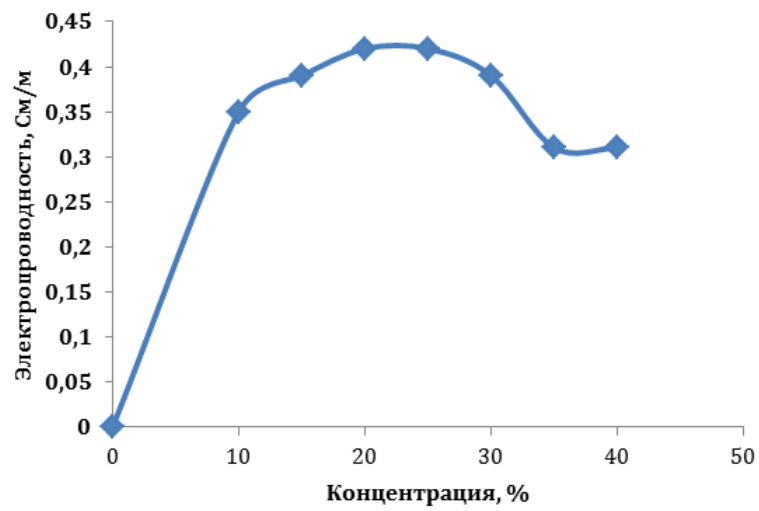


в

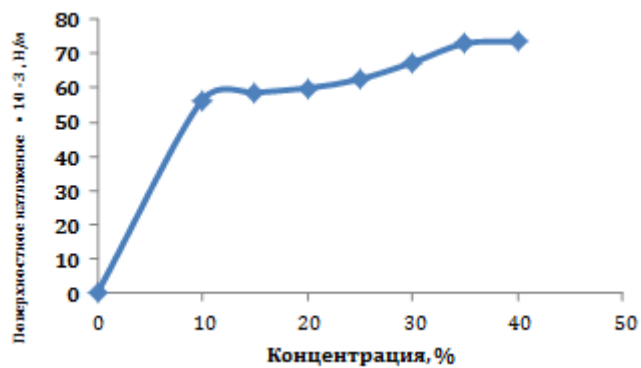
Рис. 23. Зависимость вязкости (а), удельной электропроводности (б) и поверхностного натяжения (в) от массовой концентрации поливинилового спирта в воде



а



б



в

Рис. 24. Зависимость вязкости (а), удельной электропроводности (б) и поверхностного натяжения (в) от массовой концентрации полиакриловой кислоты в воде

Концентрированные полимерные растворы представляют собой пространственную флуктуационную сетку, образованную ассоциатами макромолекул. Для таких систем изменения, происходящие при больших скоростях деформации и напряжениях сдвига, имеют огромное значение. В процессе электроформования на стадии формирования струи преобладает сдвиговый механизм деформирования, сопровождаемый разрушением существующей пространственной сетки и ориентацией макромолекул вдоль направления вытяжки. В этих условиях полимерный раствор может проявлять аномалию вязкости, из-за которой увеличивается степень вытяжки отверждаемой полимерной струи, что приводит к уменьшению конечного диаметра волокон. Так как в процессе электроформования градиент скорости сдвига составляет значения более 200 с^{-1} можно предполагать, что эффект аномалии вязкости может оказывать влияние на конечный диаметр получаемых волокон [21]. В связи с этим было необходимо определить зависимость вязкости от скорости сдвига для исследуемых прядильных составов.

На рис. 25 представлены кривые течения растворов комплексообразующих полимеров различной концентрации: для ПАК – 20, 30, 35%, для ПВС – 10, 12, 14% и для ПЭО – 4, 6, 8%.

В исследованном диапазоне скоростей сдвига от 1 до 1312 с^{-1} как у ПАК, так и у неионогенных полимеров, зависимости не линейны. При небольших скоростях сдвига (до 80 с^{-1}) у 35% ПАК, 30% ПАК и 14% ПВС наблюдается область ньютоновского течения. Для последних двух растворов эта область значительно шире. При увеличении напряжения сдвига все композиции начинают проявлять псевдопластические свойства. По-видимому, существование структурной составляющей кривых течения в растворах исследуемых полимеров связано с разрушением флуктуационной сетки межцепных контактов и зацеплений. С увеличением скорости деформирования происходит изменение структуры полимерной системы из-за уменьшения числа контактов между макромолекулами, образующими

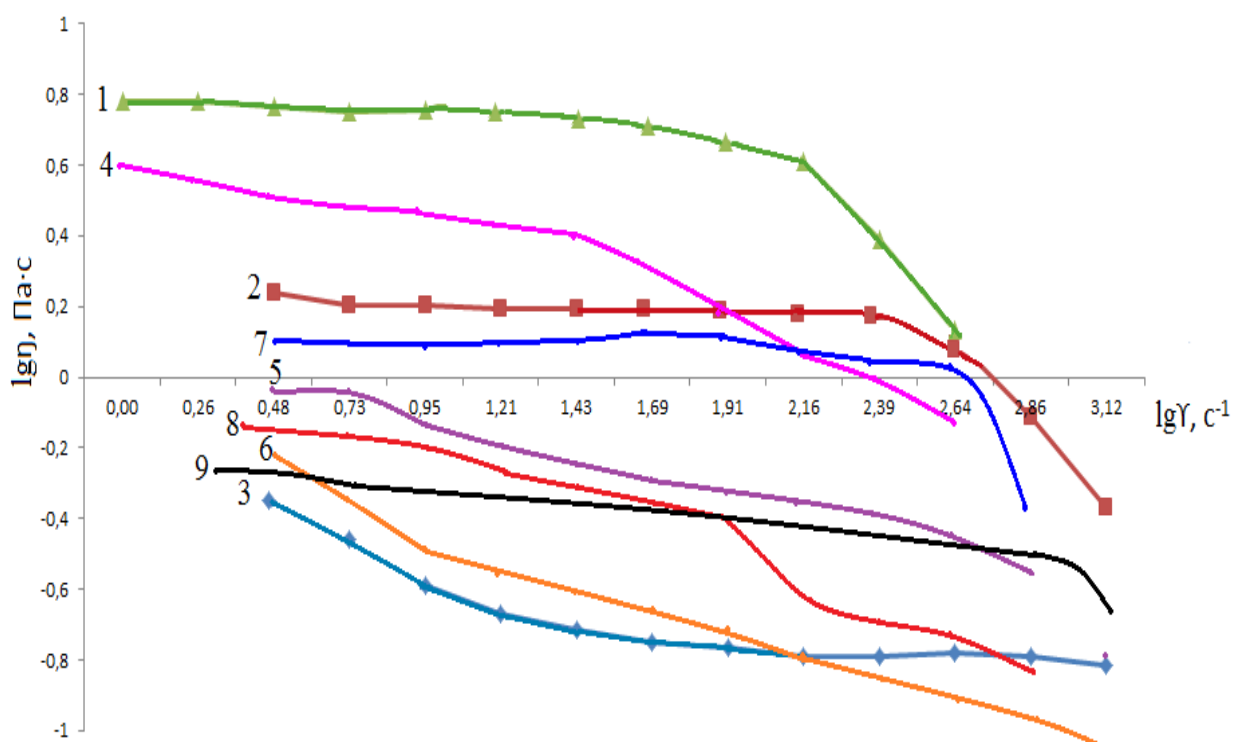


Рис. 25. Зависимость вязкости растворов комплексообразующих полимеров различной концентрации от скорости сдвига: 1 – 35% ПАК, 2 – 30% ПАК, 3 – 20% ПАК, 4 – 8% ПЭО, 5 – 6% ПЭО, 6 – 4% ПЭО, 7 – 14% ПВС, 8 – 12% ПВС, 9 – 10% ПВС

пространственную сетку, сдерживающую развитие деформации. Разрушение узлов сетки ведет к снижению сопротивления деформированию [89].

Причиной аномалии вязкости может являться ориентация и периодическая деформация вращающихся в поле скоростей течения жидкости макромолекулярных клубков. Ориентация ассиметричных клубков облегчает их обтекание растворителем, уменьшает потери энергии на трение и снижает характеристическую и эффективную вязкость раствора [21].

Снижение вязкости является результатом одновременно происходящих процессов разрушения структуры и ориентации макромолекул. Но часть более прочных структур остается неразрушенной. Устойчивость сетки межцепных контактов к воздействию сдвигового поля возрастает с увеличением концентрации полимеров.

Таким образом, анализ кривых позволяет теоретически предположить, что не все составы попадают в рекомендуемые диапазоны параметров процесса электроформования, поэтому необходимо определить экспериментальные «коридоры» значений, в которых возможна переработка выбранных полимеров.

Все приготовленные растворы были использованы для получения волокон бескапиллярным методом на установке NanospiderTM при напряжении от 40 до 50 кВ, расстоянии между электродами 16 см, вращении электрода 6,9 об/мин и скорости движения подложки 0,13 м/мин. В качестве подложки использовали нетканый материал торговой марки Komitex, состоящий из смеси полиэтилентерефталатных (70%) и вискозных (30%) волокон и применяемый для изготовления изделий детской гигиены.

На рис. 26 – 31 представлены микрофотографии волокон, полученных из растворов индивидуальных полимеров. Установлено, что бездефектный

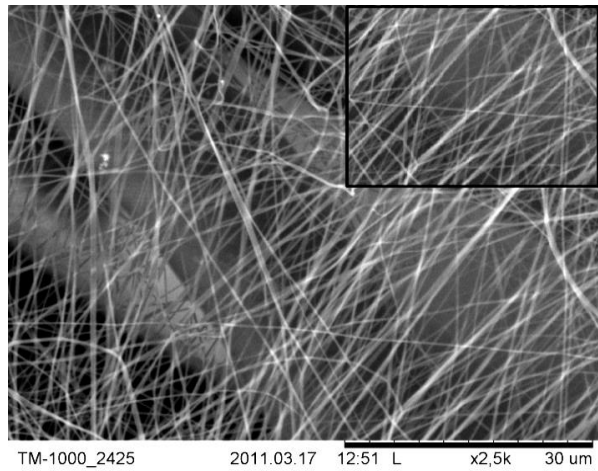
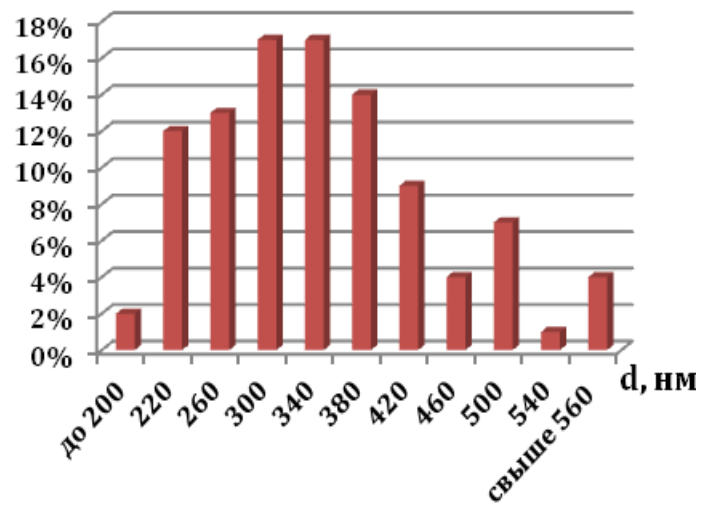
**а****б**

Рис. 26. Микрофотография (а) и гистограмма распределения волокон по диаметру (б) в материале, полученном из 10% раствора ПВС

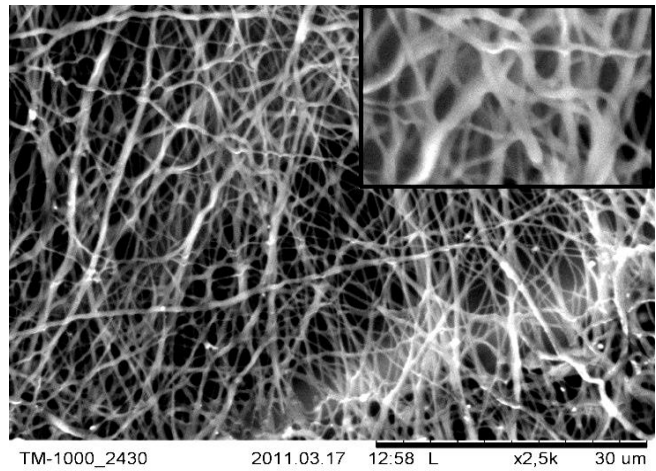
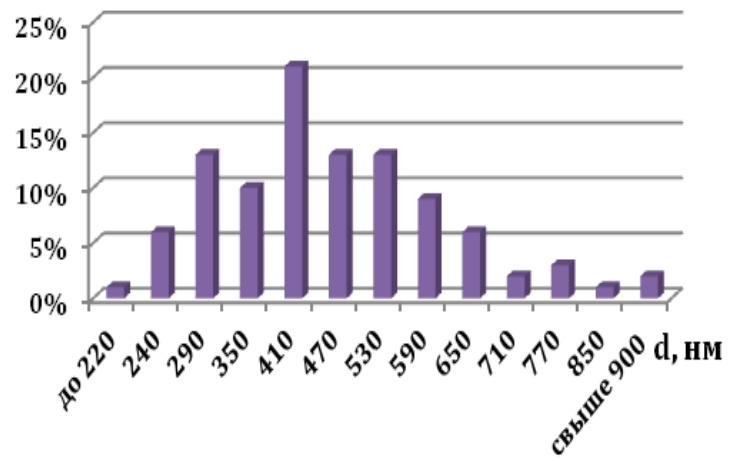
**а****б**

Рис. 27. Микрофотография (а) и гистограмма распределения волокон по диаметру (б) в материале, полученном из 12% раствора ПВС

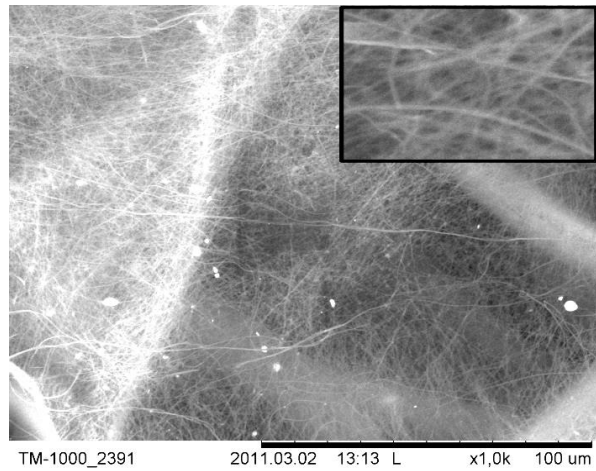
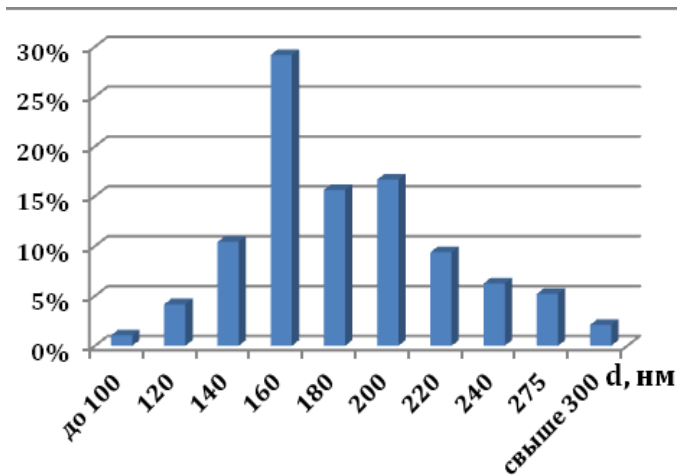
**а****б**

Рис. 28. Микрофотография (а) и гистограмма распределения волокон по диаметру (б) в материале, полученном из 30% раствора ПАК

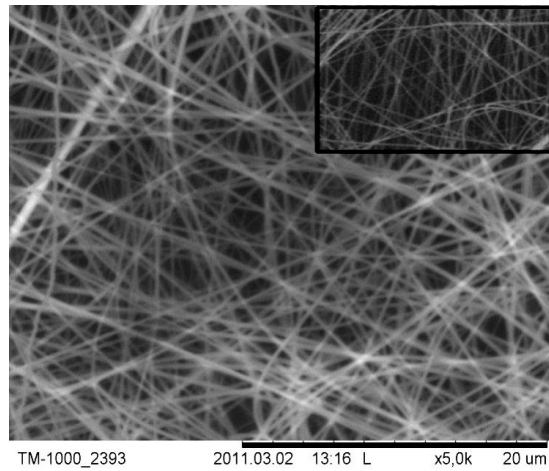
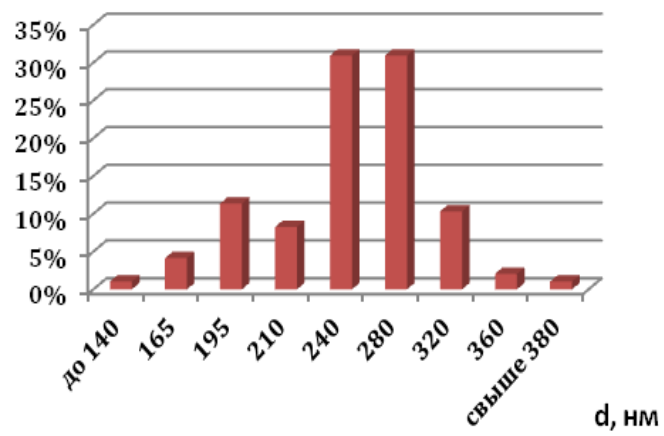
**а****б**

Рис. 29. Микрофотография (а) и гистограмма распределения волокон по диаметру (б) в материале, полученном из 35% раствора ПАК

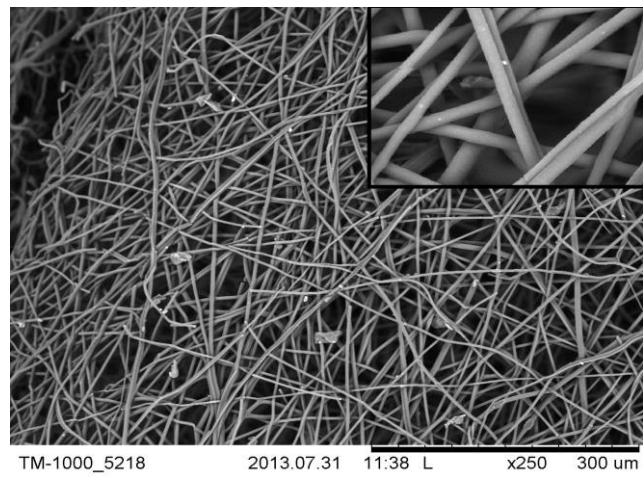
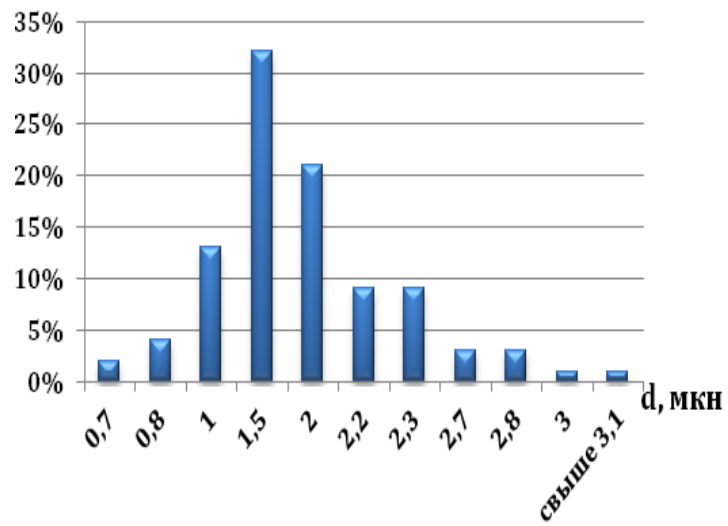
**а****б**

Рис. 30. Микрофотография (а) и гистограмма распределения волокон по диаметру (б) в материале, полученном из 6% раствора ПЭО

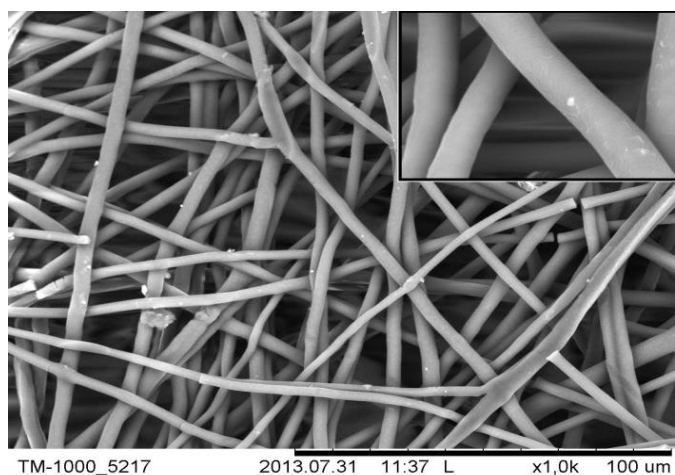
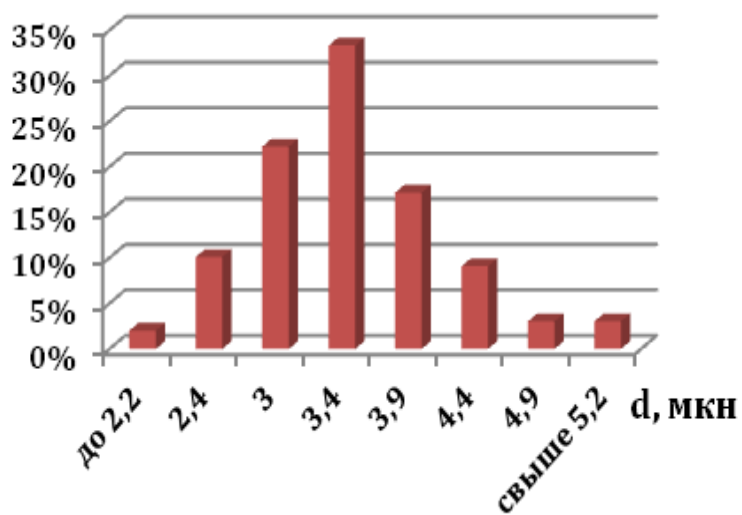
**а****б**

Рис. 31. Микрофотография (а) и гистограмма распределения волокон по диаметру (б) в материале, полученном из 8% раствора ПЭО

материал с диаметром волокон 300 – 400 нм образуется при формировании из 10% раствора ПВС и 6 и 8%-ных растворов ПЭО (диаметр 1000 – 2000 нм и 3000 – 4000 нм соответственно). Увеличение массовой концентрации ПВС до 12% и ПЭО до 9% приводит к формированию волокнистого слоя со значительным разбросом волокон по диаметру от 200 до 700 нм (для ПВС), а также дефектами в виде склеек и лент, что может быть вызвано неполным высыханием наиболее толстых волокон. При дальнейшем увеличении концентрации ПВС до 14% – 16% и ПЭО до 10% волокнообразование прекращалось ввиду слишком высокой вязкости полимерного раствора.

При формировании из 35% раствора ПАК образуется бездефектный материал с диаметром волокон 200 – 300 нм. Уменьшение концентрации ПАК до 25% приводит к ухудшению волокнообразующей способности раствора и формированию холста с диаметром волокон 120 – 220 нм и дефектами в виде высохших капель. Дальнейшее снижение концентрации приводит к электрораспылению полимерных растворов.

В результате совместного анализа микрофотографий и визуальной оценки протекания процесса электроформования были зафиксированы (рис. 32) **область электрогидродинамического распыления раствора** (для ПАК: $c \leq 20$ мас.%, $\varkappa \leq 0,43$ См/м, $\eta \leq 0,37$ Па·с; для ПВС: $c \leq 10$ мас.%, $\varkappa \leq 0,26$ См/м, $\eta \leq 0,54$ Па·с; для ПЭО: $c \leq 4$ мас.%, $\varkappa \leq 0,43$ См/м, $\eta \leq 0,37$ Па·с); **его неустойчивого** (для ПАК: $20 < c < 30$ мас.%, $0,43 < \varkappa < 0,4$ См/м, $0,37 < \eta < 0,94$ Па·с; для ПВС: $12 < c < 14$ мас.%, $0,37 < \varkappa < 0,39$ См/м, $1,0 < \eta < 4,3$ Па·с; для ПЭО: $4 < c < 6$ мас.%, $0,1 < \varkappa < 0,2$ См/м, $0,21 < \eta < 0,66$ Па·с) и **устойчивого электроформования** (для ПАК: $30 < c < 35$ мас.%, $0,39 < \varkappa < 0,31$ См/м, $0,94 < \eta < 5,27$ Па·с, для ПВС: $10 < c < 12$ мас.%, $0,26 < \varkappa < 0,37$ См/м, $0,54 < \eta < 1,0$ Па·с, для ПЭО: $6 < c < 8$ мас.%, $0,12 < \varkappa < 0,16$ См/м, $0,66 < \eta < 0,62$ Па·с), а также **зона прекращения волокнообразования** (для ПАК: $c \geq 35$ мас.%, $\varkappa \leq 0,31$ См/м, $\eta \geq 4,93$ Па·с, для ПВС: $c \geq 14$ мас.%, $\varkappa \geq 0,39$ См/м, $\eta \geq 4,26$ Па·с) вследствие высокой вязкости и определены экспериментальные

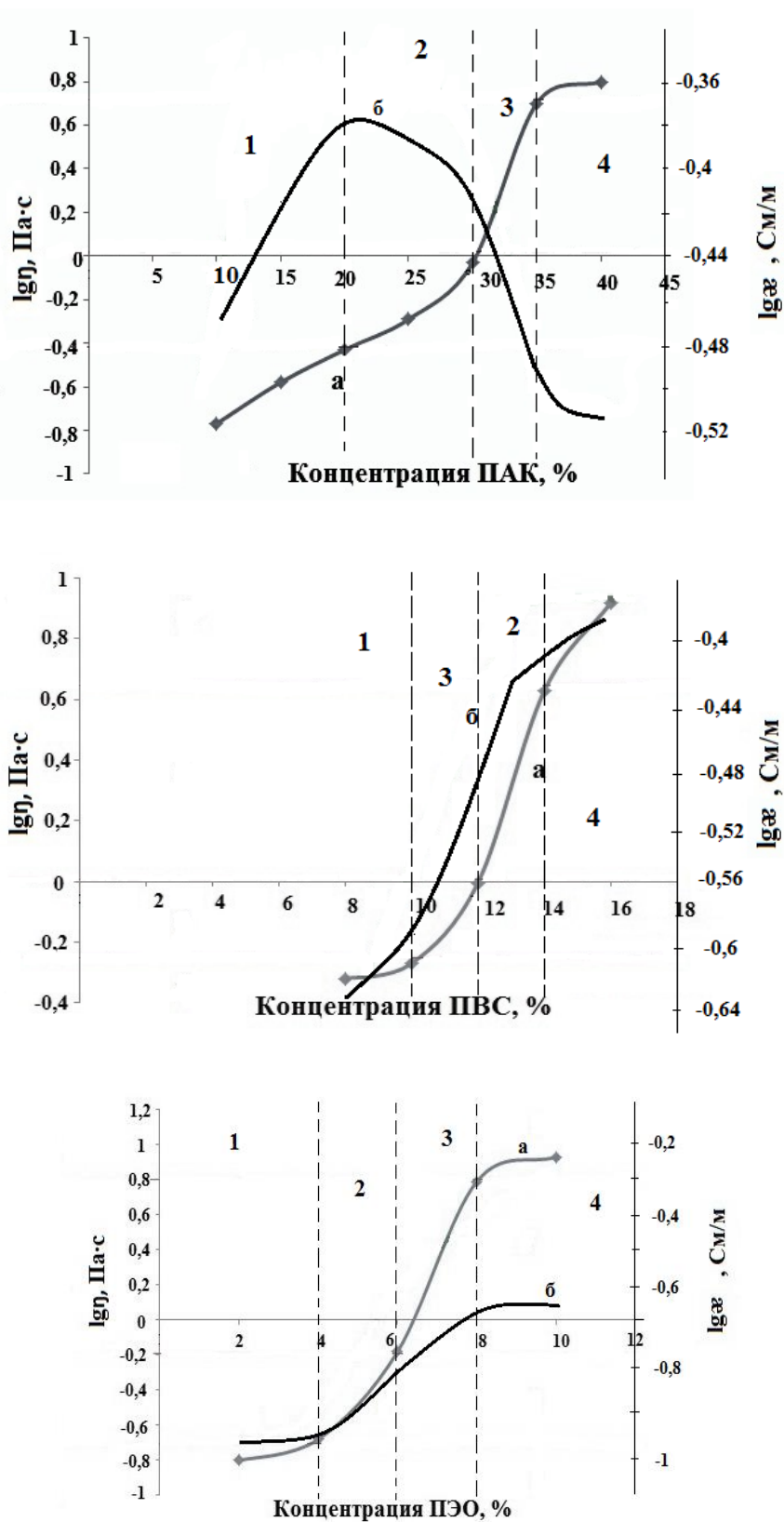


Рис. 32. Концентрационные зависимости вязкости (а) и удельной электропроводности (б) растворов полимеров:
1 – область электрогидродинамического распыления, 2 - неустойчивое, 3 - устойчивое электроформование, 4 - прекращение процесса

«коридоры» значений вязкости и электропроводности, в которых системы попадают в область устойчивого электроформования

Обобщенные данные анализа свойств прядильных растворов и визуальной оценки процесса электроформования приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики растворов, анализ процесса электроформования и диаметра электроформованных волокон

Состав раствора	С, %	Характеристики растворов			Характер процесса электроформования	Средний диаметр волокон, нм
		η , Па·с	κ , См/м	$\sigma \cdot 10^{-3}$, Н/м		
ПВС	8	0,478	0,23	48,7	электрогидродинамическое распыление	-
	10	0,543	0,26	51,1	устойчивое электроформование	300 – 400
	12	0,991	0,37	58,3	неустойчивое электроформование	200 – 700
	14	4,263	0,39	63,2	разряд, прекращение электроформования	-
	16	8,263	0,40	70,4	разряд, прекращение электроформования	-
ПЭО	2	0,158	0,11	57,4	электрогидродинамическое распыление	-
	4	0,207	0,11	59,9	неустойчивое электроформование	-
	6	0,656	0,16	65,2	устойчивое электроформование	1000 – 2000
	8	6,175	0,21	68,4	устойчивое электроформование	3000 – 4000
	10	8,432	0,21	69,7	разряд, прекращение электроформования	-
ПАК	10	0,172	0,35	56,4	электрогидродинамическое распыление	-
	15	0,268	0,39	58,6	электрогидродинамическое распыление	-
	20	0,372	0,43	59,9	неустойчивое электроформование	-
	25	0,517	0,42	62,5	неустойчивое электроформование	-
	30	0,935	0,39	67,4	устойчивое электроформование	120 – 220
	35	4,925	0,31	73,0	устойчивое электроформование	200 – 300
	40	5,265	0,31	73,5	разряд, прекращение электроформования	-

η – динамическая вязкость, κ – удельная электропроводность раствора, σ – поверхностное натяжение раствора, с – концентрация раствора

Очевидно влияние вязкости и электропроводности на диаметр образующихся волокон. Так, для 30% раствора ПАК, имеющего высокое значение электропроводности при низком значении вязкости, формируются волокна с наименьшим диаметром от 120 до 220 нм.

Из 6% раствора ПЭО, несмотря на относительно низкую вязкость и низкое значение электропроводности (0,16 См/м), происходит формирование волокон с диаметром 1000 – 2000 нм. Для системы, содержащей 8% ПЭО, при незначительном увеличении электропроводности до 0,12 мкСм/см и существенном росте вязкости до 6,175 Па·с, характерно еще большее увеличение диаметра волокна.

В волокнистых материалах, полученных в области 2 (неустойчивое электроформование), присутствуют неоднородности в виде «склеек» и лент

(рис. 27). При прядении на границе между областью 1 и 2 формируются волокна с дефектами в виде «капель» вследствие снижения концентрации до критических значений (рис. 28).

Для каждой системы повышение концентрации раствора полимера приводит к увеличению среднего диаметра волокон (D) и расширению интервала полидисперсности (D_{\max} и D_{\min}).

По параметру вязкости и поверхностного натяжения большинство систем, за исключением 10% ПВС, 6% ПЭО и 30 % ПАК, находятся за верхней границей теоретически обоснованных значений, что однако не препятствует процессу волокнообразования и приводит к получению бездефектных волокон, например из 8% ПЭО ($\eta = 6,18 \text{ Па}\cdot\text{с}$, $\sigma = 68,4 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$), 35 % раствора ПАК ($\eta = 4,93 \text{ Па}\cdot\text{с}$, $\sigma = 73,0 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$).

В целом, проведенные исследования показали не полное совпадение областей устойчивого формования в ряду исследованных полимеров, что, вместе с задачей дальнейшего комплексообразования, вызвало интерес к исследованию волокнообразующей способности их смесей.

3.2. Изучение влияния состава смесей растворов комплексообразующих полимеров на процесс электроформования

В настоящее время широкое распространение получают методы формования полимерных волокон на основе смесевых композиций полимеров. Смеси полимеров сочетают в себе комплекс свойств, присущих индивидуальным полимерам, но в то же время приобретают новые, порой уникальные свойства.

Образование тончайших волокон в условиях деформирования смесей полимеров определяется рядом факторов: природой компонентов, составом смеси, степенью дисперсности волокнообразующего компонента, свойствами поверхности раздела (в частности, поверхностным натяжением на границе раздела фаз и наличием на ней поверхностно-активных соединений) [90].

Прежде чем использовать ИПК в качестве прядильных составов, необходимо было изучить поведение смесевых композиций комплексообразующих полимеров под действием электрического поля. Исследование волокнообразующей способности смесей растворов комплексообразующих полимеров проводили на системах ПАК (35%) – ПВС (10%) и ПАК (35%) – ПЭО (8%) при мольном соотношении компонентов (1:1), (2:1), (3:1).

В процессе приготовления смесей были отмечены следующие визуальные особенности. Для системы ПАК – ПВС во всем диапазоне соотношений наблюдалось образование гомогенных прозрачных растворов без признаков разделения на фазы. Для системы ПАК – ПЭО область гомогенности имела место при соотношении (3:1). При соотношениях (1:1) и (2:1) наблюдалось явно выраженное разделение системы на фазы. При соотношении (2:1) процесс расслоения носил обратимый характер, при соотношении (1:1) – необратимый распад, что свидетельствовало об их несовместимости. Это подтверждено построением фазовой диаграммы тройной системы ПАК – ПЭО – вода при температуре $22\pm 1^\circ\text{C}$, представленной на рис. 33.

Видно, что для системы ПАК – ПЭО – вода полная совместимость наблюдается только при избытке ПАК (3:1).

У гомогенных растворов исследовали зависимость вязкости от скорости сдвига (рис. 34). В рассмотренном диапазоне скоростей сдвига системы ведут себя как неньютоновские жидкости. С ростом напряжения вязкость уменьшается и стремится к наименьшей ньютоновской вязкости. Структурная составляющая кривых течения смесей ПАК – ПЭО проявляется при меньших значениях скорости сдвига по сравнению со смесями ПАК – ПВС.

Устойчивость сетки межцепных взаимодействий ПАК – ПВС выше, чем у ПАК – ПЭО, что может быть связано с лучшей совместимостью компонентов в смеси.

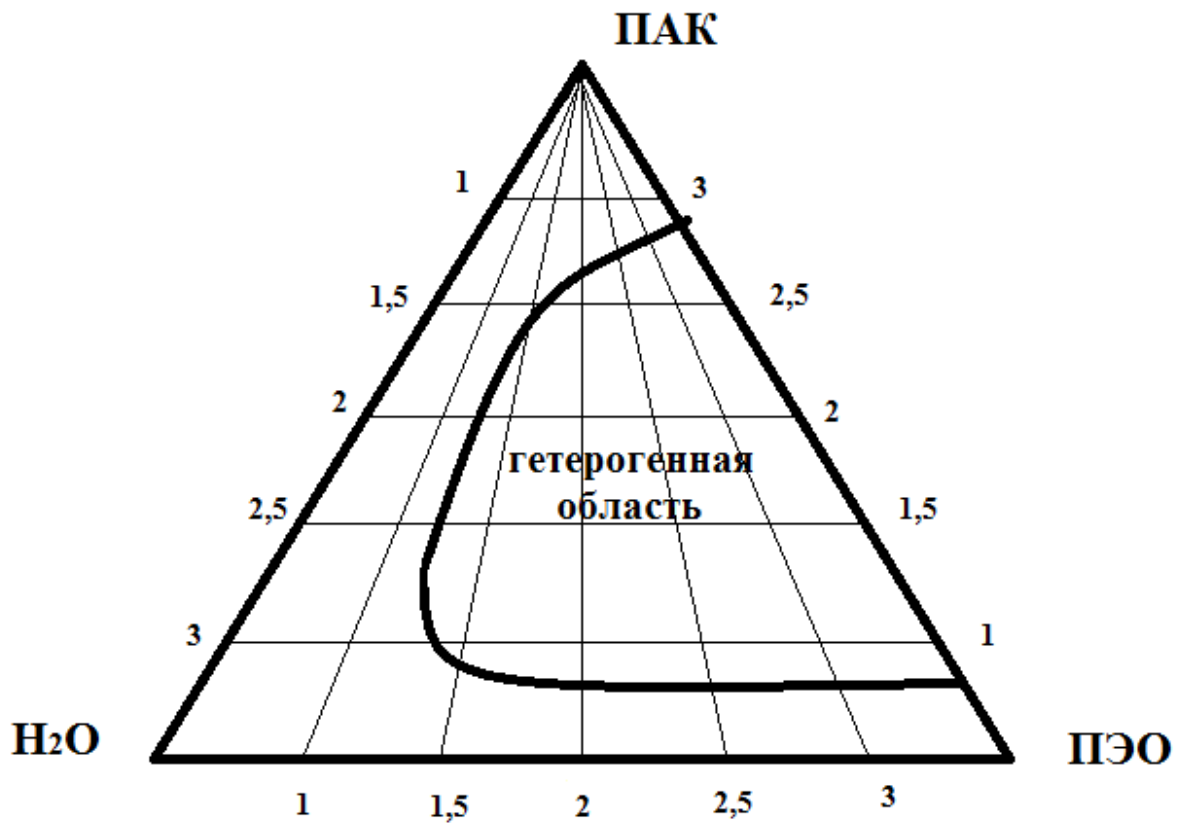


Рис. 33. Фазовая диаграмма для системы ПАК - ПЭО - вода

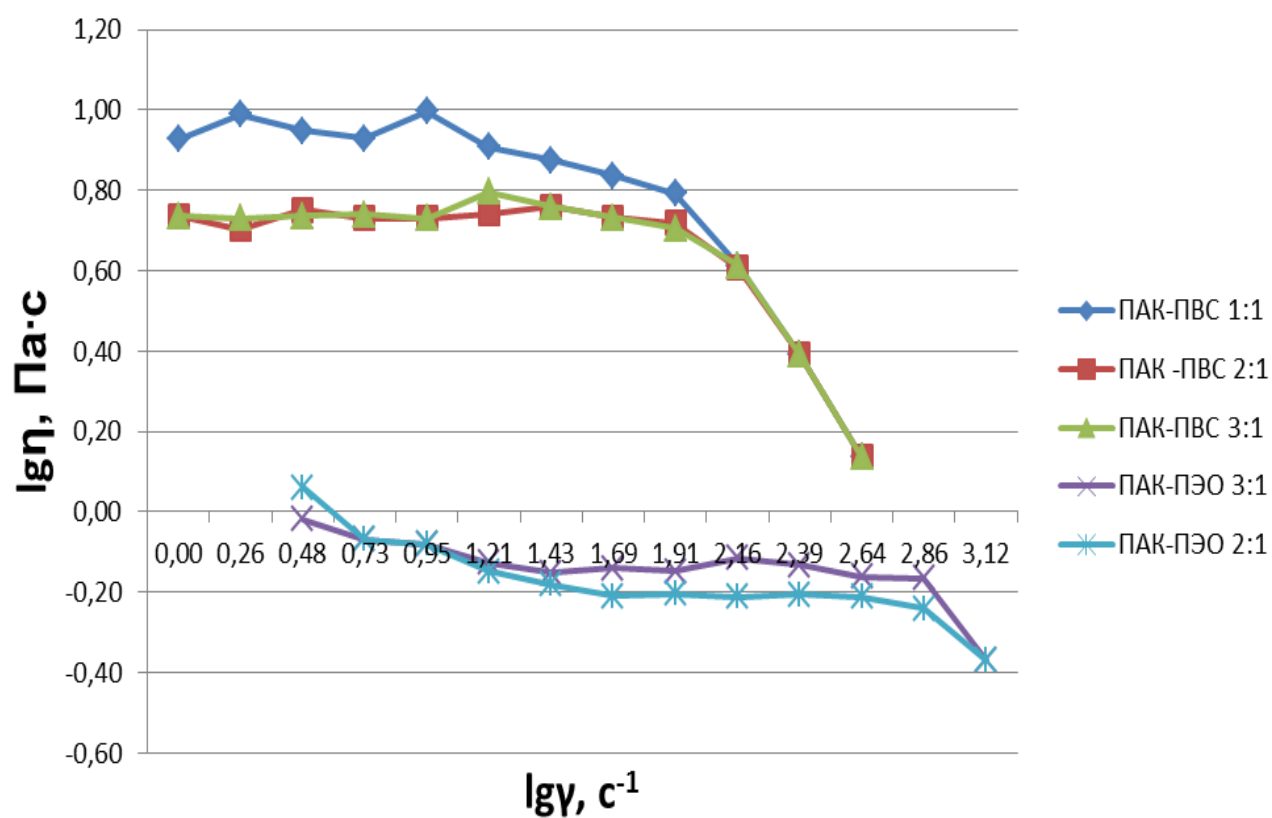


Рис. 34. Зависимость вязкости смесевых композиций от скорости сдвига

Значения вязкости смесей ПАК – ПВС находятся примерно в том же диапазоне, что и у растворов 35% ПАК и 8% ПЭО, следовательно, можно прогнозировать аналогичный характер протекания процесса электроформования.

Исследованные смеси были использованы для получения волокон. Технологические параметры были одинаковы и составляли: напряжение 40 – 60 кВ, расстояние между электродами 14 – 16 см, скорость вращения электрода 7 – 9 об/мин, скорость движения подложки 0,12 м/мин. Микрофотографии и распределение полученных волокон по диаметру представлены на рис. 35 – 39.

Очевидно, что морфология материалов резко отличается. Наиболее равномерная структура без явно выраженных дефектов характерна для ПАК – ПВС (1:1) и (2:1), ПАК – ПЭО (3:1). Для системы ПАК – ПВС (3:1) и ПАК – ПЭО (2:1) имеют место склейки, утолщения на волокнах, значительные участки близкие к пленочным структурам. Слипание и возникновение агломератов может быть вызвано неполным высыханием волокон, слиянием струй в процессе формования, а также наличием в растворе не растворившихся остатков волокнообразующего полимера.

Обобщенные данные влияния свойств растворов на диаметр волокон и их распределение представлены в таблице 2.

Таблица 2. Свойства растворов смесей полимеров и их влияние на диаметр волокон

Система	Характеристики растворов			D, нм
	η , Па·с	ε , См/м	σ , Н/м·10 ⁻³	
ПАК-ПВС 1:1	3,09	0,33	45	400-700
	5,44	0,36	47	450-600
	4,51	0,35	56	300-400
ПАК-ПЭО 2:1	0,60	0,37	65	-
	1,34	0,38	66	200-300

Видно, что из-за избытка ПАК в смесях ПАК – ПВС, характеристики растворов и области устойчивого электроформования, в основном, соответствуют диапазонам переработки индивидуальных растворов ПАК ($0,33 < \varepsilon < 0,36$ См/м, $3,09 < \eta < 5,44$ Па·с).

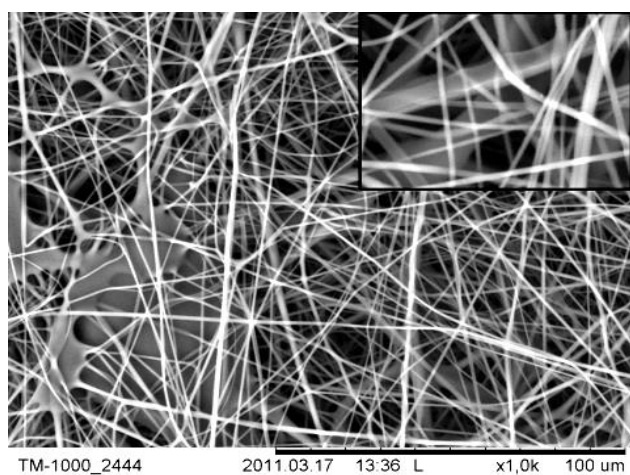
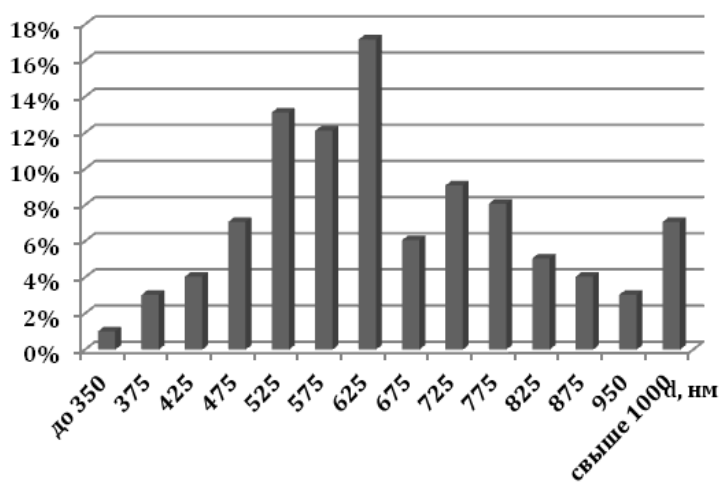
**а****б**

Рис. 35. Микрофотография (а) и гистограмма распределения по диаметрам (б) волокон в материале, полученном из смеси ПАК – ПВС при соотношении компонентов (1:1)

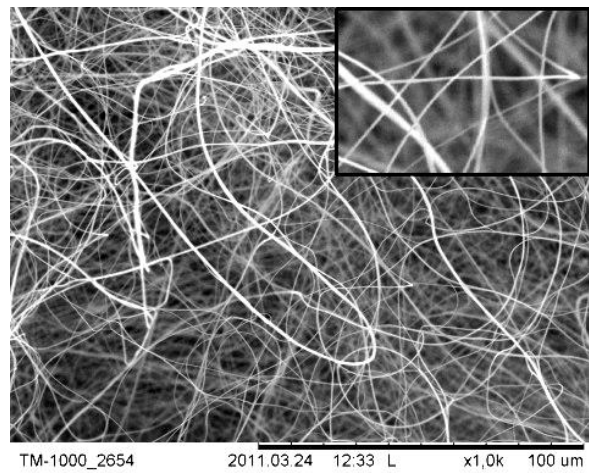
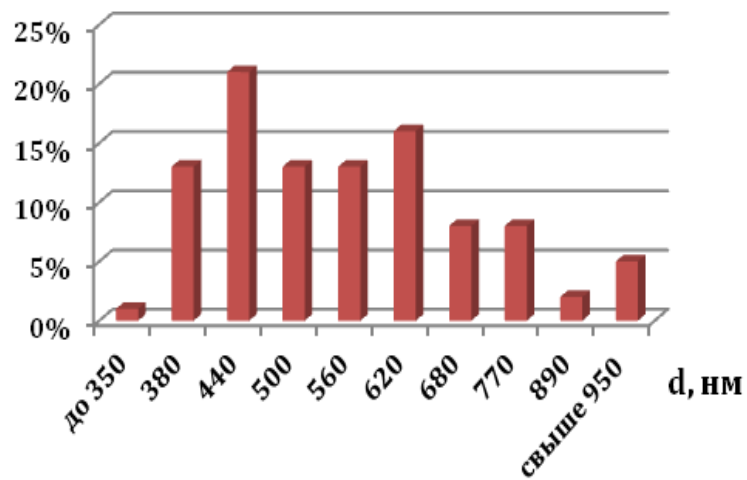
**а****б**

Рис. 36. Микрофотография (а) и гистограмма распределения по диаметрам (б) волокон в материале, полученном из смесевой композиции ПАК – ПВС при соотношении компонентов (2:1)

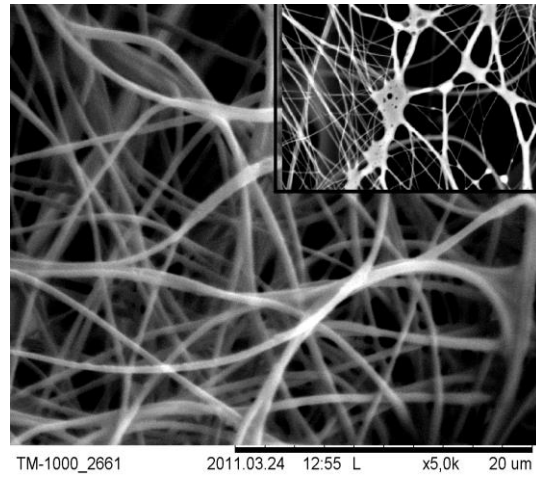
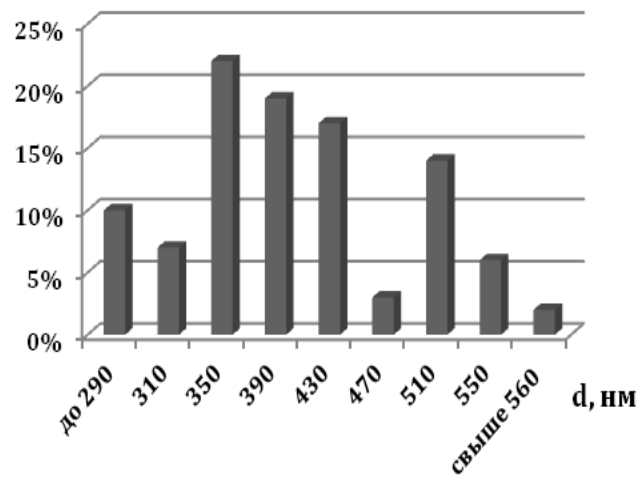
**а****б**

Рис. 37. Микрофотография (а) и гистограмма распределения по диаметрам (б) волокон в материале, полученном из смеси композиции ПАК – ПВС при соотношении компонентов (3:1)

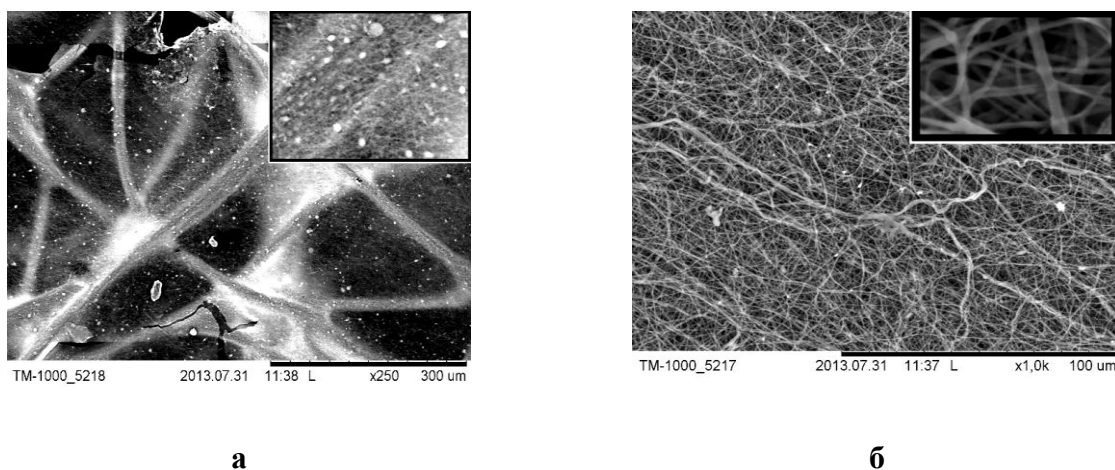


Рис. 38. Микрофотографии материалов, полученных из смесевых композиции ПАК – ПЭО при соотношении (2:1) (а) и (3:1) (б)

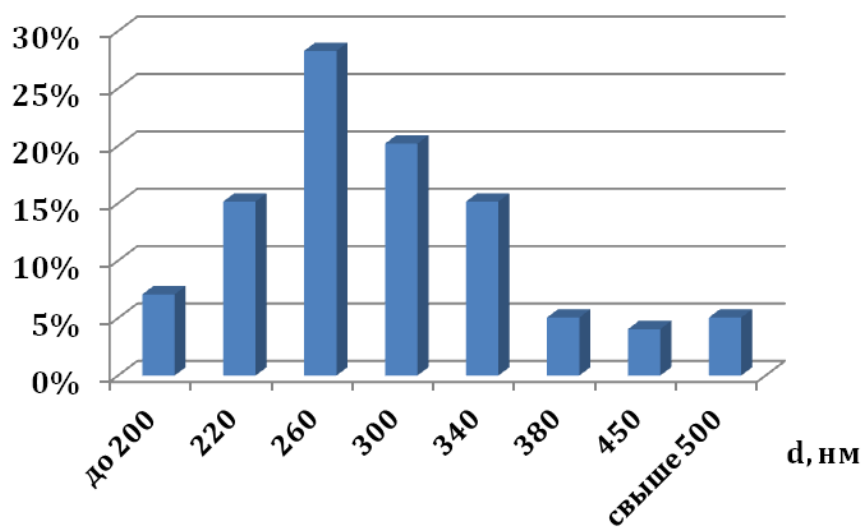


Рис. 39. Гистограмма распределения по диаметрам волокон в материале, полученном из смесевой композиции ПАК – ПЭО при соотношении компонентов (3:1)

Для смесей ПАК – ПЭО волокна с $D = 200 - 300$ нм образуются при $\eta = 1,3$ Па·с, $\kappa = 0,38$ См/м и соотношении компонентов в смеси (3:1). При соотношении ПАК – ПЭО (2:1) устойчивое волокнообразование отсутствует ввиду низкого значения вязкости $\eta = 0,6$ Па·с при достаточно высоком значении электропроводности $\kappa = 0,37$ См/м. В этом случае можно говорить скорее не о волокно-, а о пленкообразовании.

Изучение процесса волокнообразования из индивидуальных растворов полимеров и их смесевых композиций, а также результаты электронной сканирующей микроскопии позволили выявить ряд закономерностей. Для каждой конкретной системы формирование волокнистой структуры происходит в определенном «коридоре» значений вязкости и электропроводности. Недостаточные значения этих показателей вызывают появление неоднородностей и дефектов в виде высохших капель, веретенообразных утолщений на волокнах. Это свидетельствует о постепенном вытеснении процесса электроформования конкурирующим процессом электрогидродинамического распыления полимерного раствора.

Чем выше содержание полимера в растворе, тем больше средний диаметр образующихся волокон. Однако с ростом концентрации и, следовательно, вязкости прядильных составов происходит увеличение интервала между минимальными и максимальными значениями диаметра волокон и уменьшается процент содержания волокон среднего диаметра.

Установлено, что волокна и нетканые материалы, полученные из индивидуальных полимеров ПАК, ПВС, ПЭО, а также их смесей во всех исследованных диапазонах соотношений являются водорастворимыми.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И СОСТАВА ИПК НА СВОЙСТВА НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

4.1. Исследование условий получения ИПК на основе ПАК и неионогенных полимеров

Одной из актуальных задач химии и технологии полимеров на протяжении многих лет является изучение процессов кооперативного взаимодействия между комплементарными группировками индивидуальных полимеров с образованием интерполимерных комплексов (ИПК) различного состава и строения. Особый интерес среди огромного семейства ИПК вызывают полимер-полимерные комплексы, стабилизированные кооперативной системой водородных связей, простейшими представителями которых являются комплексы поликарбоновых кислот с неионогенными полимерами. Это связано с уникальным двутяжным строением этого относительно нового класса ВМС, их полной нерастворимостью или ограниченной растворимостью в воде, сверхвысокой сорбционной и транспортной активностью по отношению к парам воды, а также возможностью получения в виде порошков, гелей и растворов в зависимости от условий комплексообразования.

Простейшим способом получения ИПК между поликарбоновыми кислотами и неионогенными полимерами является метод простого смешения. Даже при комнатной температуре в сильно разбавленных водных растворах названных полимеров при определенном рН реакционной среды происходит взаимодействие комплементарных макромолекул с образованием полимер-полимерного комплекса [91 – 94].

Основную роль в формировании структуры и свойств ИПК играют такие факторы, как рН_{кр} комплексообразования, величина которого зависит от константы диссоциации поликарбоновой кислоты, глубина протекания интерполимерной реакции, а также характер водородной связи [70].

Настоящая работа является первым исследованием, в котором ИПК применены в качестве прядильных растворов для переработки методом электроформования и получения на их основе нетканых материалов. В связи с этим необходимо было решить ряд задач, связанных с особенностями и закономерностями процесса комплексообразования таких систем, подбора параметров электроформования, исследования структурно-эксплуатационных характеристик материалов и доказательства наличия в составе нетканых материалов действительно ИПК, а не механической смеси исходных полимеров.

Поликомплексы ПАК – ПВС, ПАК – ПЭО готовили путем смешения водных растворов полимеров, взятых в равных долях при комнатной температуре, регулируя глубину конверсии реакции комплексообразования изменением рН реакционной среды 0,2 N раствором соляной кислоты. Концентрации исходных водных растворов составили: для ПВС – 10%, ПЭО – 8%, ПАК – 1%. При выборе концентрации ПАК исходили из необходимости ее диссоциации как обязательного условия начала процесса комплексообразования.

Прежде всего, необходимо было доказать, что образующиеся соединения представляют собой не механическую смесь полимеров, а стабилизированные водородными связями интерполимерные комплексы. Для этого применяли методы турбидиметрического титрования и вискозиметрии.

Поскольку взаимодействие между комплементарными макромолекулами происходит за счет образования водородных связей между недиссоциированными карбоксильными группами ПАК с атомами кислорода неионогенных полимеров, концентрация водородных ионов должна снижаться, следовательно, светопропускающая способность будет падать.

В ходе эксперимента была исследована зависимость оптической плотности и удельной вязкости водных растворов комплексообразующих полимеров при различных отношениях молекулярных звеньев (n) ПАК и ПВС, ПАК и ПЭО, выраженных в моль/л. Так как поликомплексы,

стабилизированные водородными связями, предпочтительно образуются в кислых средах, значение рН систем составило 1,5.

Фиксирование оптической плотности растворов проводили при комнатной температуре на однолучевом электрическом колориметре КФО при длине волны 340 нм. Вязкость растворов определяли на вискозиметре Уббелюде с временем истечения воды 87,2 сек, точность измерения составляла $\pm 0,005$ г/дл. Полученные зависимости представлены на рис. 40, 41.

На приведенных кривых турбодиметрического титрования имеют место максимумы (кр. 1), положение которых совпадает с минимумами на кривых вискозиметрии (кр. 2). Увеличение оптической плотности и резко выраженное падение вязкости свидетельствует о взаимодействии комплексообразующих веществ, которое сопровождается понижением плотности заряда на цепях поликислоты из-за экранирования гидрофильных карбоксильных групп и приводит к нарастанию гидрофобности системы. Этот процесс сопровождается сжатием и уменьшением размеров клубков макромолекул поликислоты, что является признаком образования ИПК. В этом случае основное влияние на процесс комплексообразования оказывает изменение конформации макромолекул ПАК в сторону свернутых клубков и подавление диссоциации карбоксильных групп при уменьшении степени нейтрализации системы [70].

Положение экстремумов на кривых указывает на образование стехиометрического комплекса ПАК – ПВС состава 1:1 и нестехиометрического ПАК – ПЭО состава 1:0,6. Нарушение стехиометрии может быть вызвано рядом факторов: изменением числа протоноакцепторных центров в неионогенном полимере, нарушением стерического соответствия между комплементарными цепями, а также конкуренцией за образование внутри- и межмолекулярных водородных связей внутри цепи.

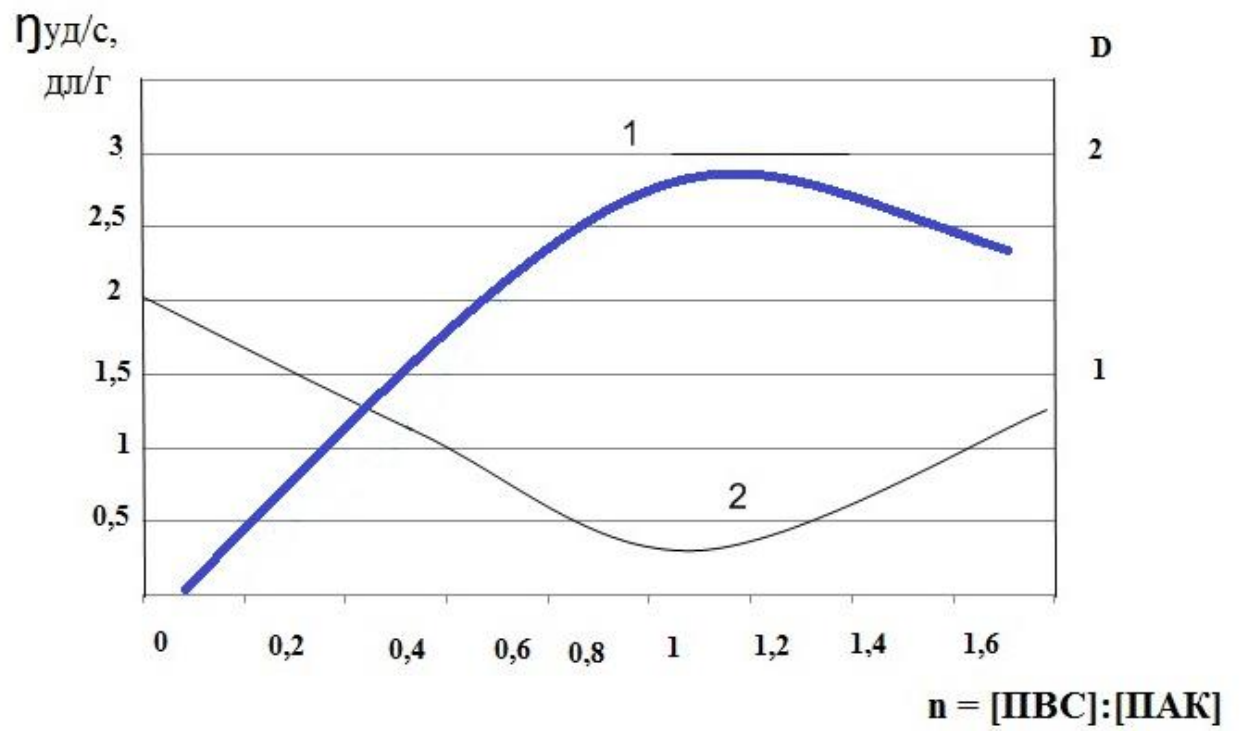


Рис. 40. Кривые турбодиметрического (1) и вискозиметрического (2) титрования раствора ПАК раствором ПВС при рН 1,5

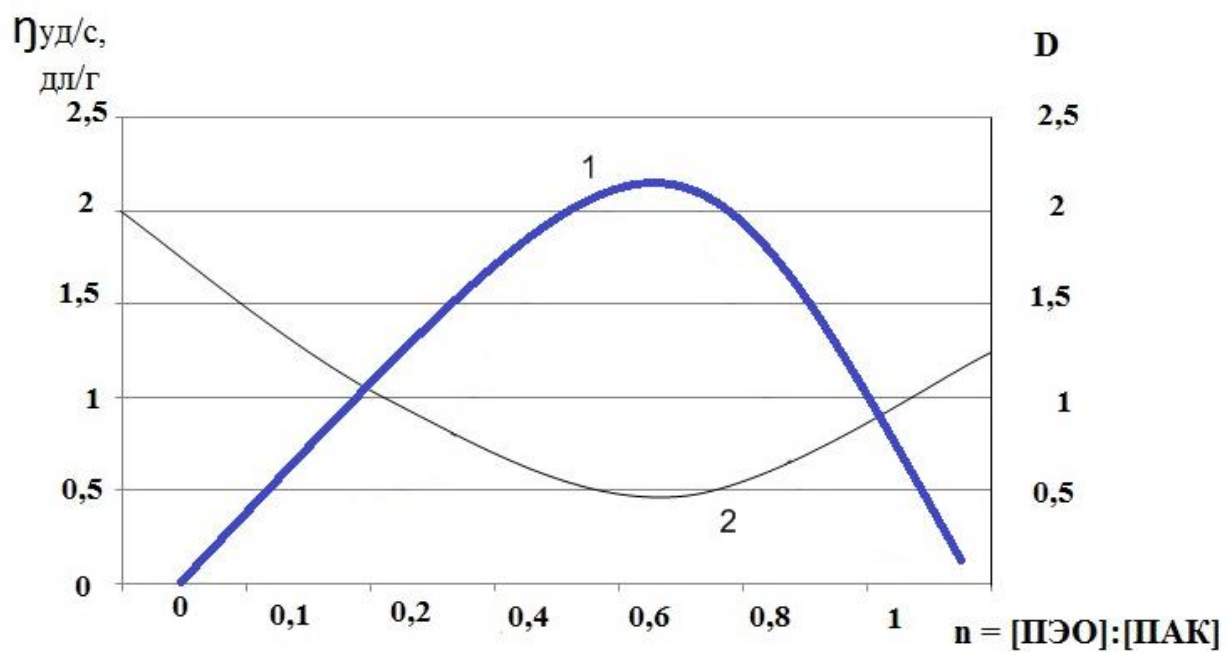


Рис. 41. Кривые турбодиметрического (1) и вискозиметрического (2) титрования раствора ПАК раствором ПЭО при pH 1,5

Интерполимерные комплексы, стабилизированные водородными связями, образуются ниже определенного значения $pH_{кр}$, который может служить критерием устойчивости комплекса. Методом турбидиметрии в работе были установлены критические значения pH для систем ПАК–ПВС и ПАК–ПЭО (рис. 42, 43). При достижении $pH_{кр}$ увеличивается мутность системы, что является сигналом полимер-полимерного взаимодействия.

Видно, что комплексы образуются в кислой области pH , однако критические значения отличаются в связи с индивидуальными особенностями комплексообразующих полимеров.

Интерполимерный комплекс ПАК–ПЭО ($pH_{кр}=3,42$) обладает большей комплексообразующей способностью, чем ИПК ПАК–ПВС ($pH_{кр}=2,56$). Полученные данные позволяют прогнозировать области значений pH , в которых ИПК будут существовать в виде растворной формы, пригодной для переработки методом электропрядения.

Приготовленные комплексы были использованы в качестве прядильных растворов для формирования волокон и нетканых материалов. Параметры процесса аналогичны параметрам электроформования смесей индивидуальных полимеров и составили: напряжение 40 – 60 кВ, расстоянии между электродами – 14 – 16 см, скорости вращения электрода 6 об/мин и скорости движения подложки 0,13 м/мин.

При проведении электропрядения установлено, что из растворов обоих поликомплексов под действием электрического поля генерируется аэрозоль, образуя слой в виде капель и сфер (рис. 44). По-видимому, такой эффект вызван слишком низким значением вязкости ИПК (0,05 – 0,08 Па·с), что вызвало необходимость введения в прядильный раствор избытка неионогенного полимера (ПВС для ИПК ПАК – ПВС и ПЭО для ИПК ПАК-ПЭО), имея в виду, что это никак не повлияет на процесс комплексообразования и стехиометрию полученных комплексных соединений.

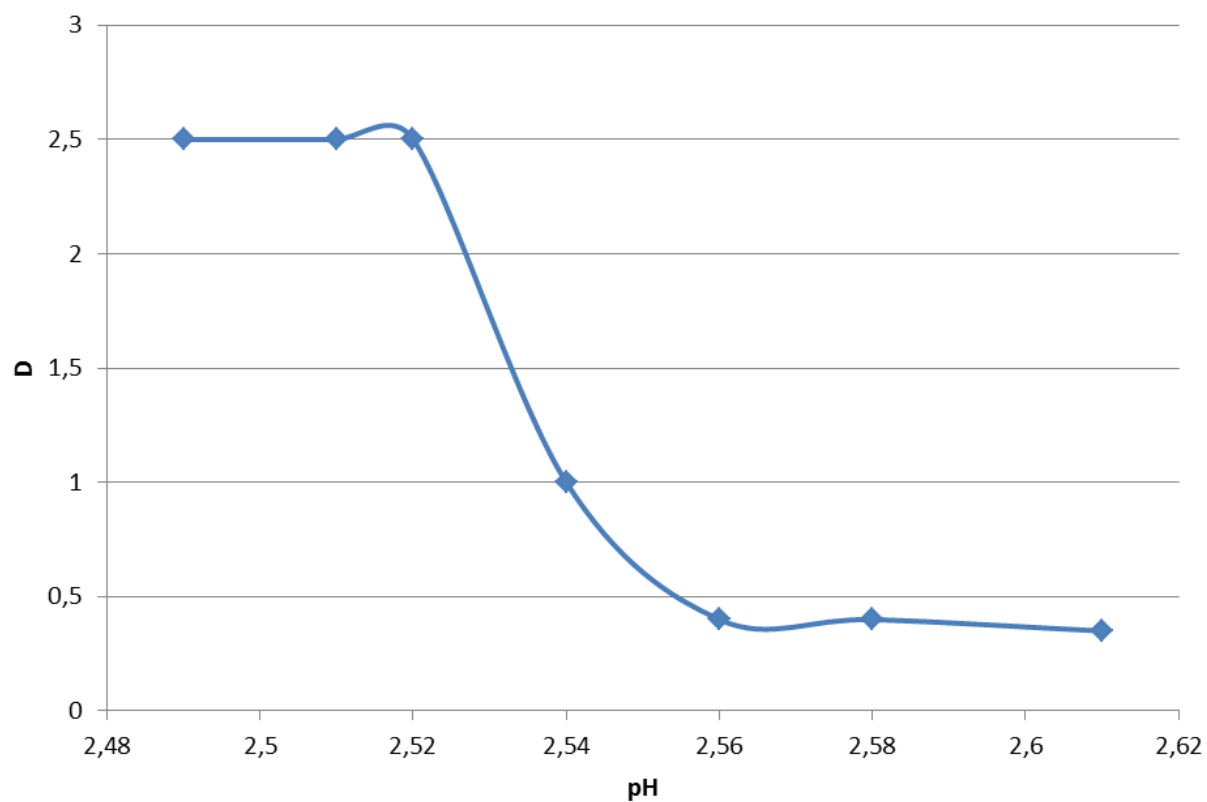


Рис. 42. Зависимость оптической плотности от pH реакционной среды для комплекса ПАК-ПВС

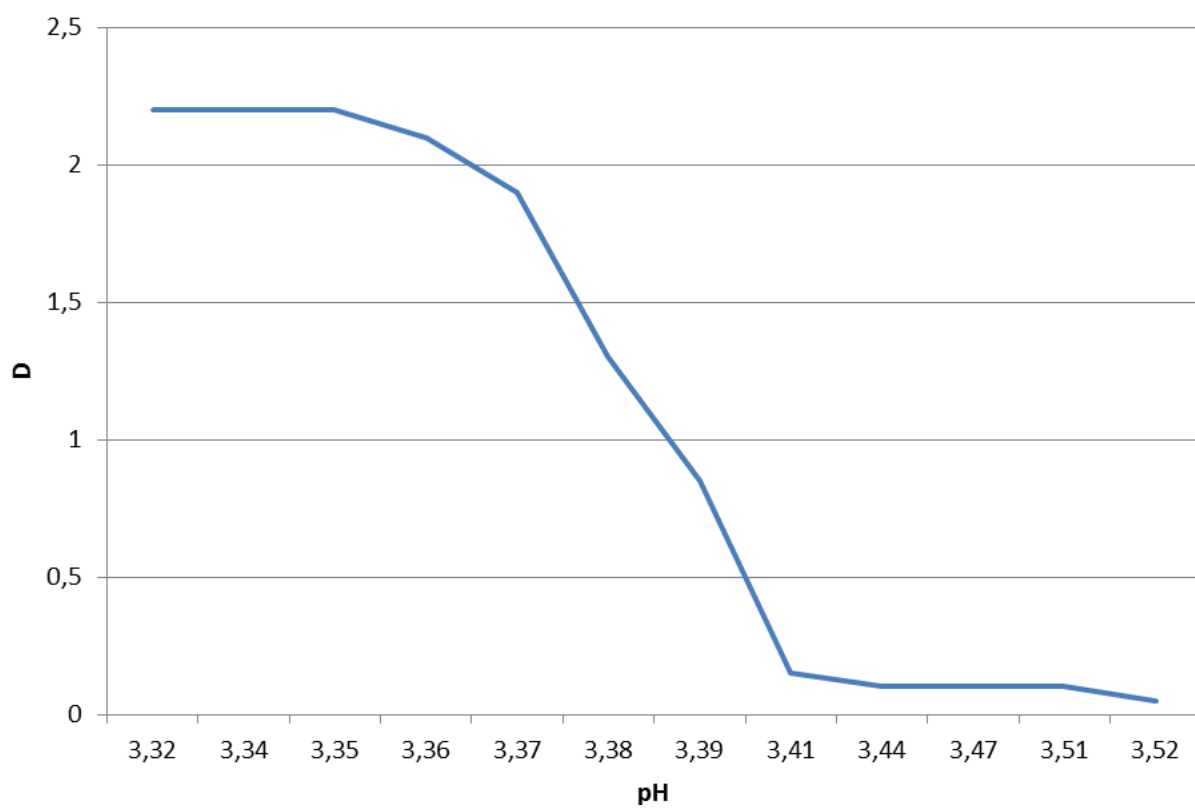


Рис. 43. Зависимость оптической плотности от рН реакционной среды для комплекса ПАК-ПЭО

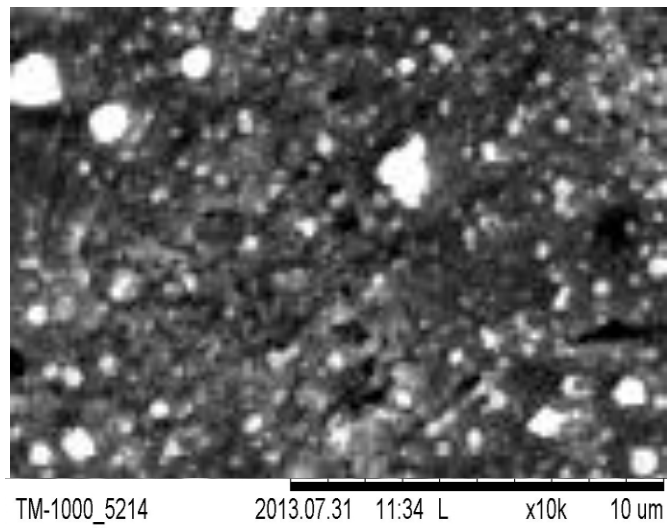


Рис. 44. Результат приложения электрического поля к раствору ИПК ПАК – ПВС до добавления избытка ПВС

Свойства прядильных растворов, структура полученных волокон и их распределение по диаметрам представлены в табл. 3 и на рис. 45, 46.

Таблица 3. Характеристики растворов ИПК

Раствор ИПК с избытком неионогенного полимера	Характеристики прядильных растворов			D, нм
	η , Па·с	κ , См/м	σ , Н/м·10 ⁻³	
ПАК-ПВС	0,8	0,065	50,4	200-350
ПАК-ПЭО	2,5	0,062	57,7	220-300

Для ИПК ПАК – ПЭО, по сравнению со смесью индивидуальных полимеров, наблюдается рост вязкости, что связано с избытком ПЭО в прядильном растворе. Для комплекса ПАК – ПВС вязкость резко падает, по сравнению со смесью, с 3,09 – 5,44 до 0,8 Па·с при избытке неионогенного полимера (ПВС). Для обеих систем характерно снижение на порядок значений электропроводности (с 0,35 – 0,38 до 0,062 – 0,065 См/м).

С теоретической точки зрения, условия получения бездефектных волокон являются аномальными, поскольку, например, для смеси ПАК – ПЭО (2:1) при сопоставимой вязкости 0,6 Па·с и несопоставимо высокой электропроводности 0,37 См/м процесс волокнообразования не наблюдался.

По-видимому, возможность получение бездефектных нановолокон с довольно узким распределением по диаметру из растворов комплексов, связано с уникальностью строения и структуры ИПК, которые в зависимости от условий комплексообразования могут представлять собой как компактные полностью гидрофобизованные, так и частично структурированные гидрофилизованные ассоциаты с большим количеством «петель» и «хвостов».

В целом результаты проведенных исследований показывают, что при всей значимости показателей поверхностного натяжения, вязкости, электропроводности формовочных растворов, решающее влияние на процесс волокнообразования оказывает структура раствора, в частности,

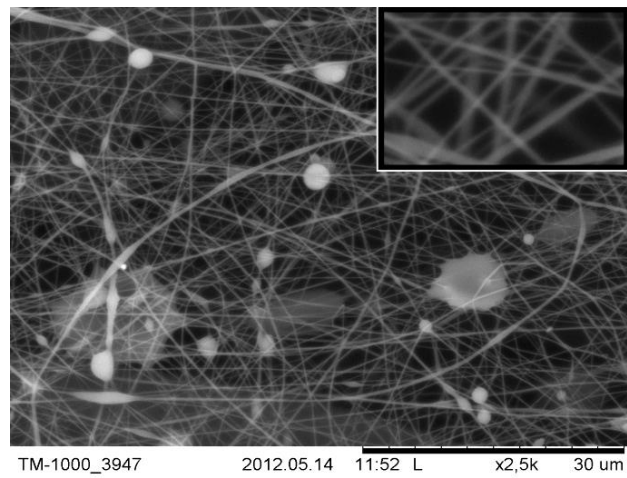
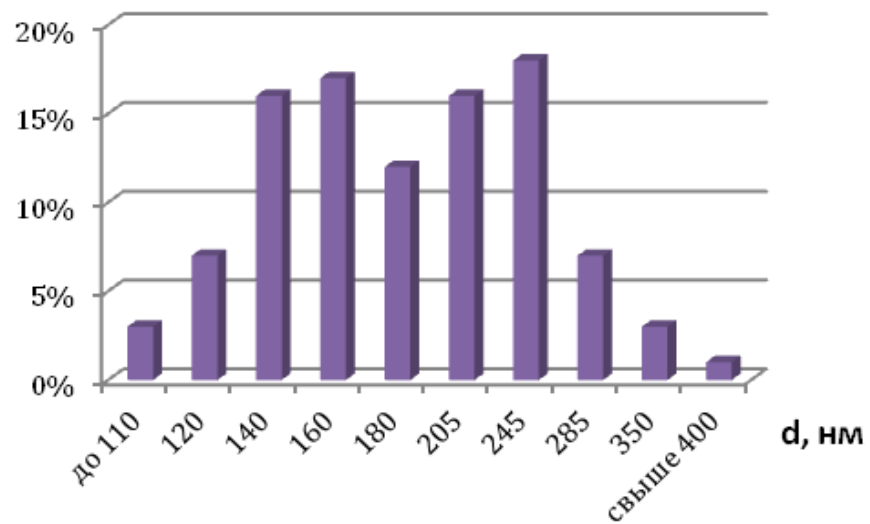
**а****б**

Рис. 45. Микрофотография (а) и гистограмма распределения по диаметрам (б) волокон в материале, полученном из ИПК ПАК – ПВС с избытком ПВС

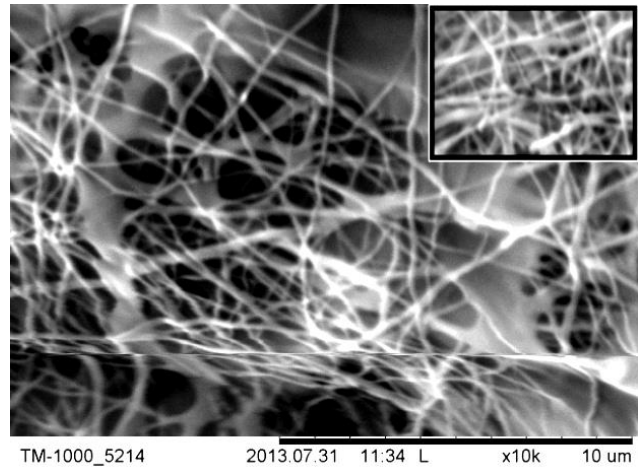
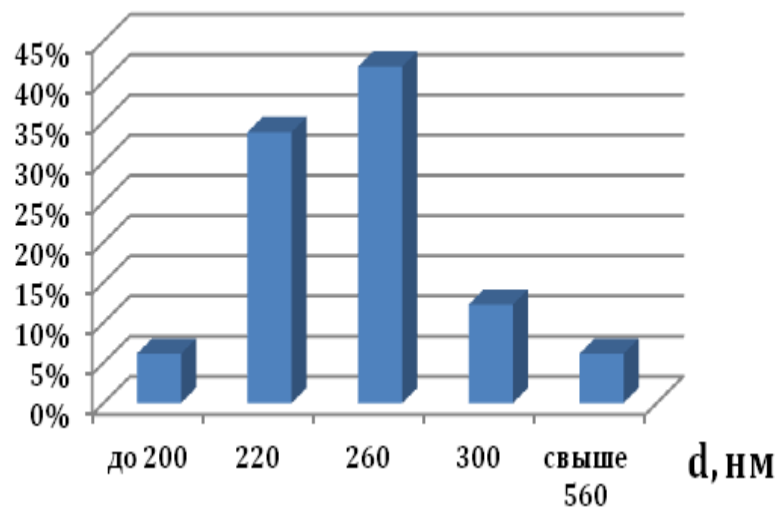
**а****б**

Рис. 46. Микрофотография (а) и гистограмма распределения по диаметрам (б) волокон в материале, полученном из ИПК ПАК – ПЭО с избытком ПЭО

наличие в нем сетки зацеплений макромолекул в результате комплексообразования.

4.2. Анализ состава нановолокнистых материалов, полученных из растворов ИПК

Поскольку для получения бездефектных волокон из растворов комплексов возникла необходимость увеличения вязкости их растворов путем введения избытка неионогенного полимера, логично возникал вопрос о составе формируемых материалов. Гипотетически можно было предположить, что это материал только из одного полимера, взятого в избытке (ПВС, ПЭО) или из смеси волокон индивидуального полимера и ИПК.

Для ответа на этот вопрос использовали методы ИК-спектроскопии, термогравиметрический анализ, дифференциально–сканирующую калориметрию.

На рис. 47 – 50 представлены спектры поглощения материалов, полученных из механической смеси индивидуальных полимеров, а также из растворов ИПК. Межмолекулярное взаимодействие ПАК и ПВС, ПАК и ПЭО за счет водородных связей является определяющим при образовании ИПК. Поэтому наибольший интерес вызвало исследование спектрального интервала $4000 - 2800 \text{ см}^{-1}$, где находятся полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп, характеризующие наличие водородной связи.

В спектрах поглощения материалов, полученных из поликомплексов (рис. 47, 49), наблюдаются четкие пики с максимумом 3000 см^{-1} (у ИПК ПАК – ПЭО) и 3300 см^{-1} (у ИПК ПАК – ПВС). В спектрах смесей (рис. 48, 50) присутствуют два разрешенных максимума с пиками 2850 см^{-1} и 2900 см^{-1} (у материала из смеси ПАК – ПЭО (3:1)) и 3450 см^{-1} и 3400 см^{-1} (у материала из смеси ПАК – ПВС (2:1)). При этом в целом полоса поглощения валентных

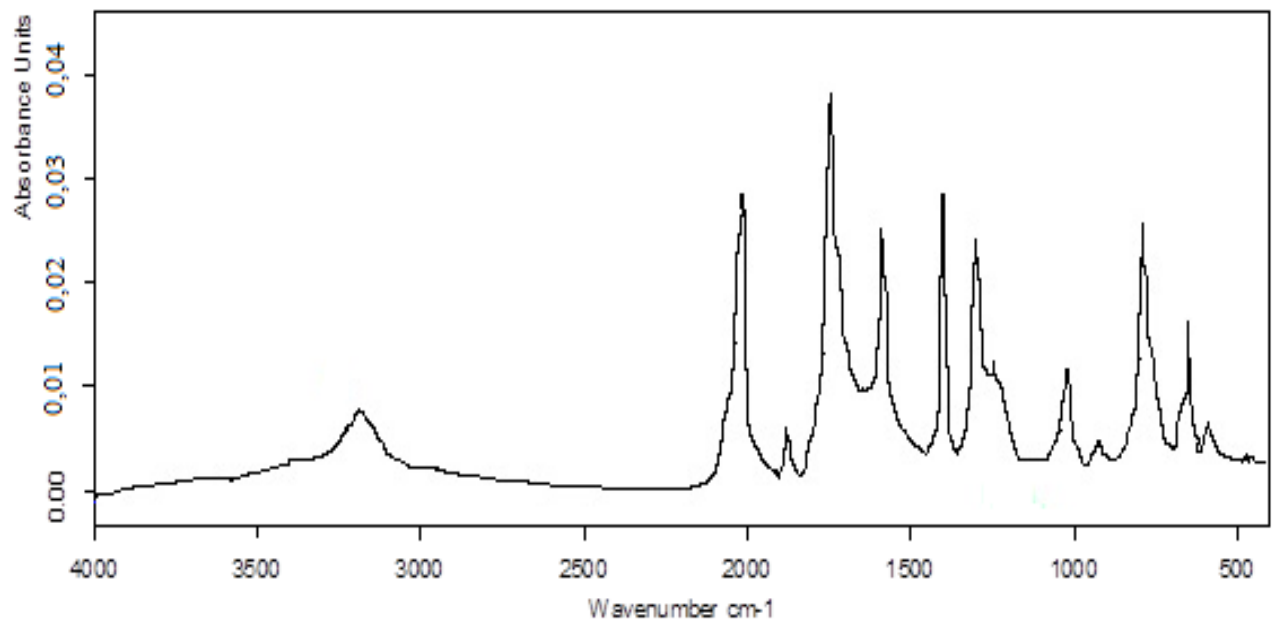


Рис. 47. МНПВО спектр нетканого материала, полученного из раствора ИПК ПАК-ПВС с избытком ПЭО (1)

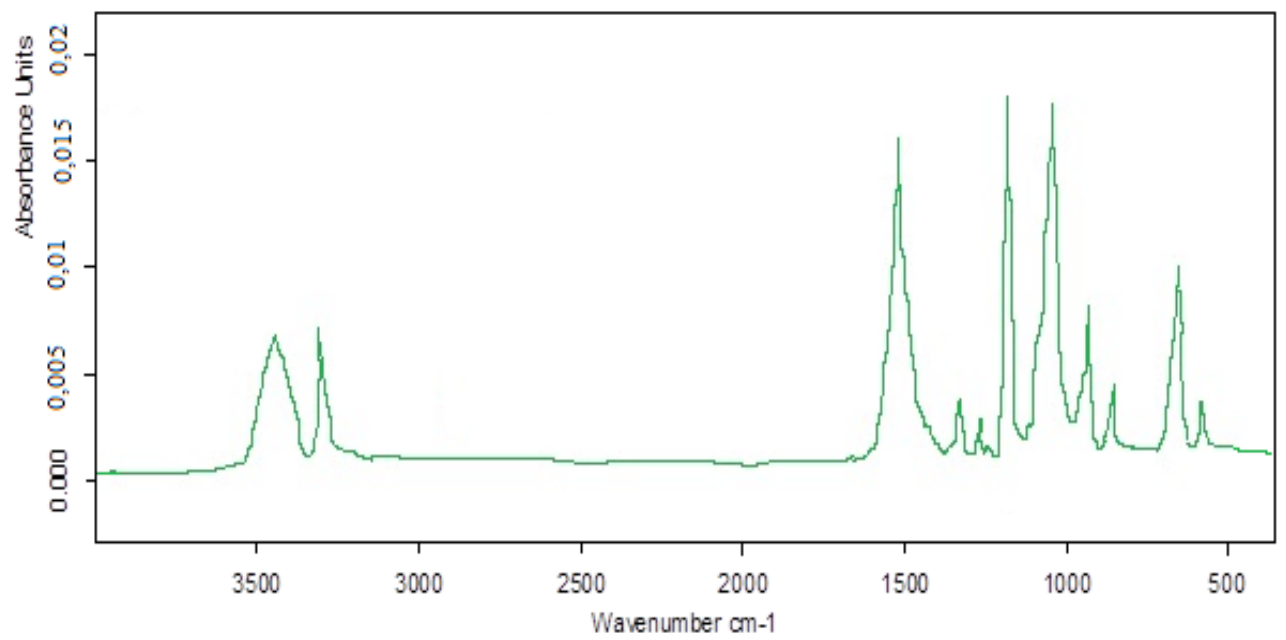


Рис. 48. МНПВО спектр нетканого материала, полученного из смеси ПАК - ПВС (2:1)

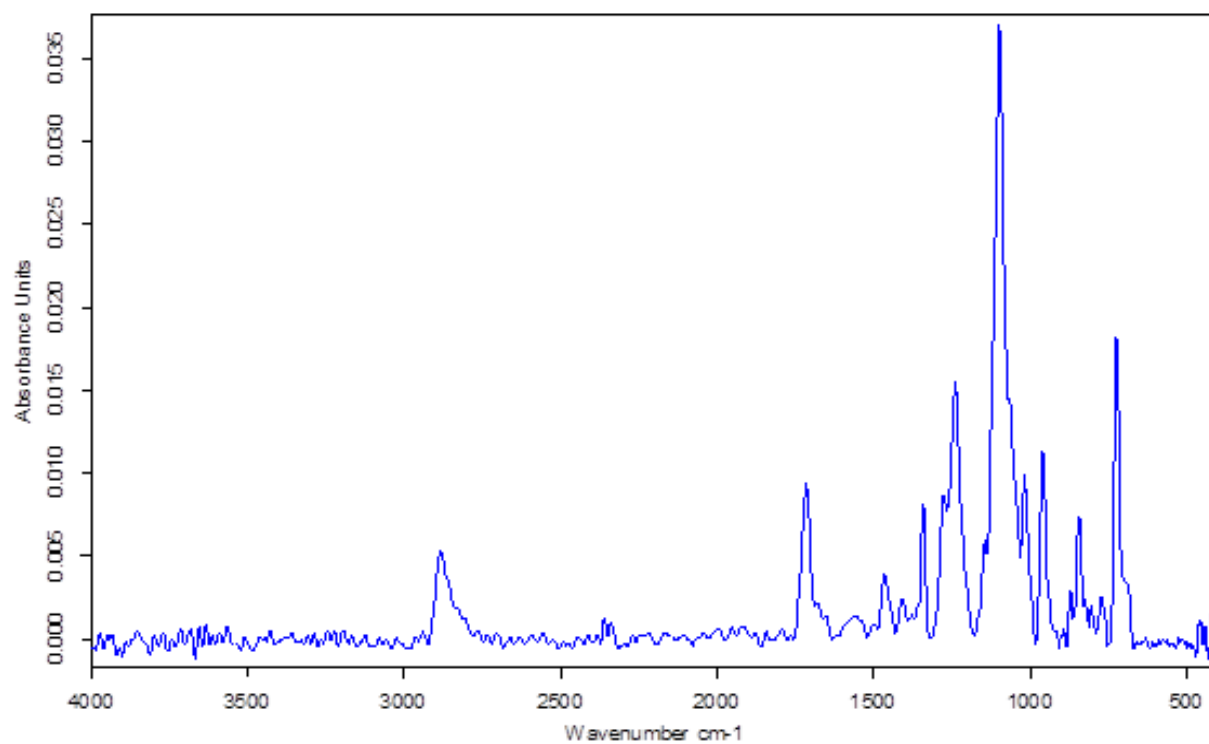
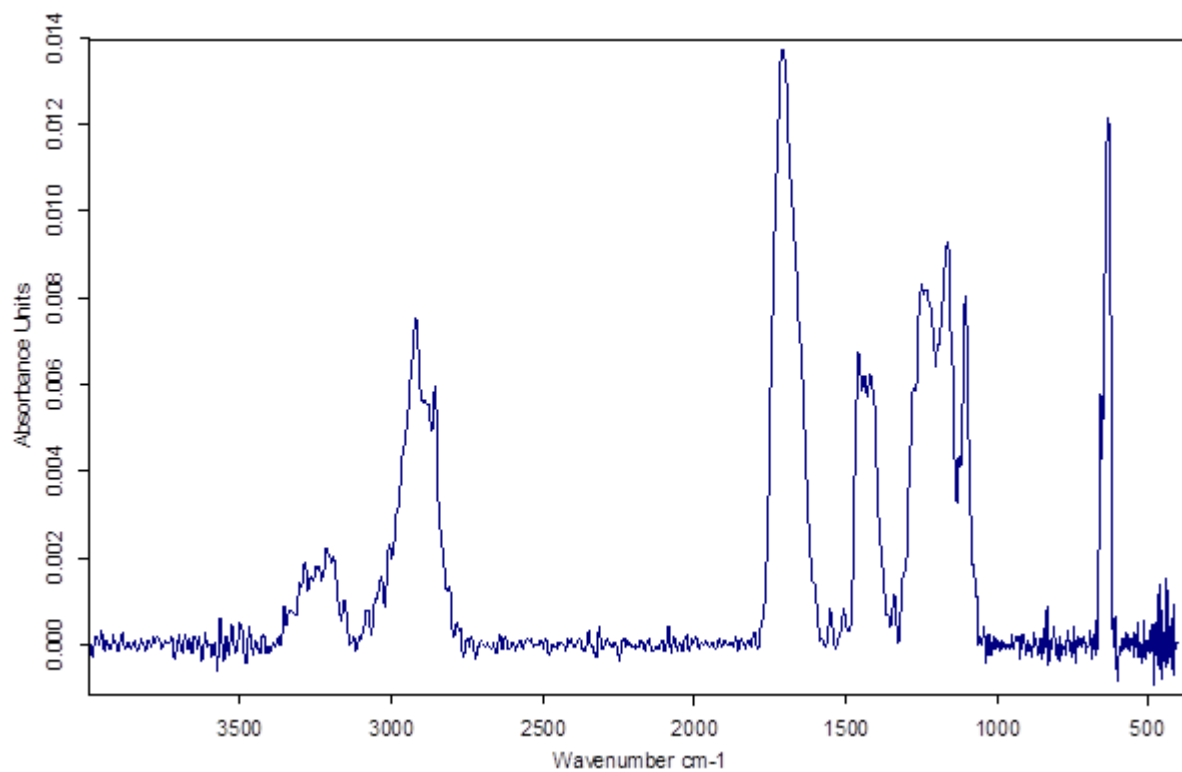


Рис. 49. МНПВО спектр нетканого материала, полученного из раствора ИПК ПАК-ПЭО с избытком ПЭО



**Рис. 50. МНПВО спектр нетканого материала, полученного из растворов смеси
ПАК - ПЭО (3:1)**

колебаний гидроксильных групп материалов на основе растворов поликомплексов смещается в коротковолновую область.

Изменение в спектрах поликомплексов, по сравнению со смесями полимеров, свидетельствуют об изменении состояния гидроксильных групп при взаимодействии ПАК с неионогенными полимерами и перестройки системы водородных связей.

Исследование спектров поглощения в области валентных колебаний C=O групп (2000 до 1500 см^{-1}) показало, что происходит смещение пиков в коротковолновую область с 1900 до 1700 см^{-1} у материалов на основе ИПК ПАК – ПВС, и с 1700 до 1500 см^{-1} из ИПК ПАК – ПЭО. При этом происходит увеличение интенсивности поглощения, что может быть вызвано увеличением дипольного момента карбонильных групп при их участии в водородной связи. Не смотря на наложение спектров материалов, полученных из растворов смесей на спектры материалов из растворов ИПК, общее изменение интенсивности всех пиков и их смещение в коротковолновую область позволяет утверждать, что в составе волокнистых материалов присутствует поликомплекс.

На рис. 51 – 54 представлены термограммы волокнистых материалов, полученных из растворов смесей полимеров и ИПК.

На кривых ТГА для всех систем можно выделить по три участка, характеризующихся убылью массы образцов. В области до 210°C у материалов из смеси ПАК – ПВС (2:1) и из ИПК ПАК – ПВС происходит дегидратация – OH групп поливинилового спирта, то есть деструкция макромолекул (у ПВС температура плавления примерно совпадает с температурой химического разложения) (рис. 53, 54 кр.1). Отмечено, что кривая у поликомплекса более пологая, процесс протекает медленнее.

В диапазоне от 210 до 300°C на кривых ДТГА появляются два максимума при температуре $274,4^\circ\text{C}$ (один малый, второй широкий и интенсивный) у материала из смеси ПАК – ПВС (2:1) и один – $293,5^\circ\text{C}$ у полотна из раствора поликомплекса.

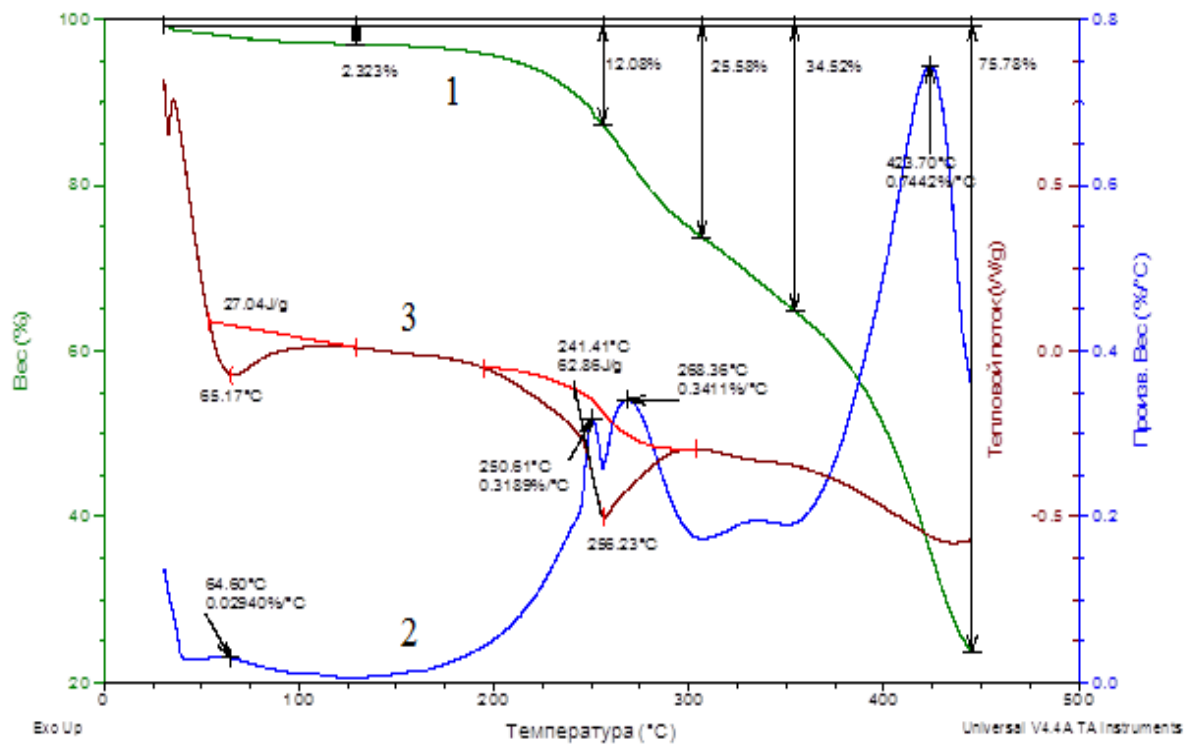


Рис. 51. Термограммы (1 – кривая ТГА, 2 – кривая ДТГА, 3 – кривая ДСК) нетканого материала, полученного из смеси ПАК – ПЭО (3:1)

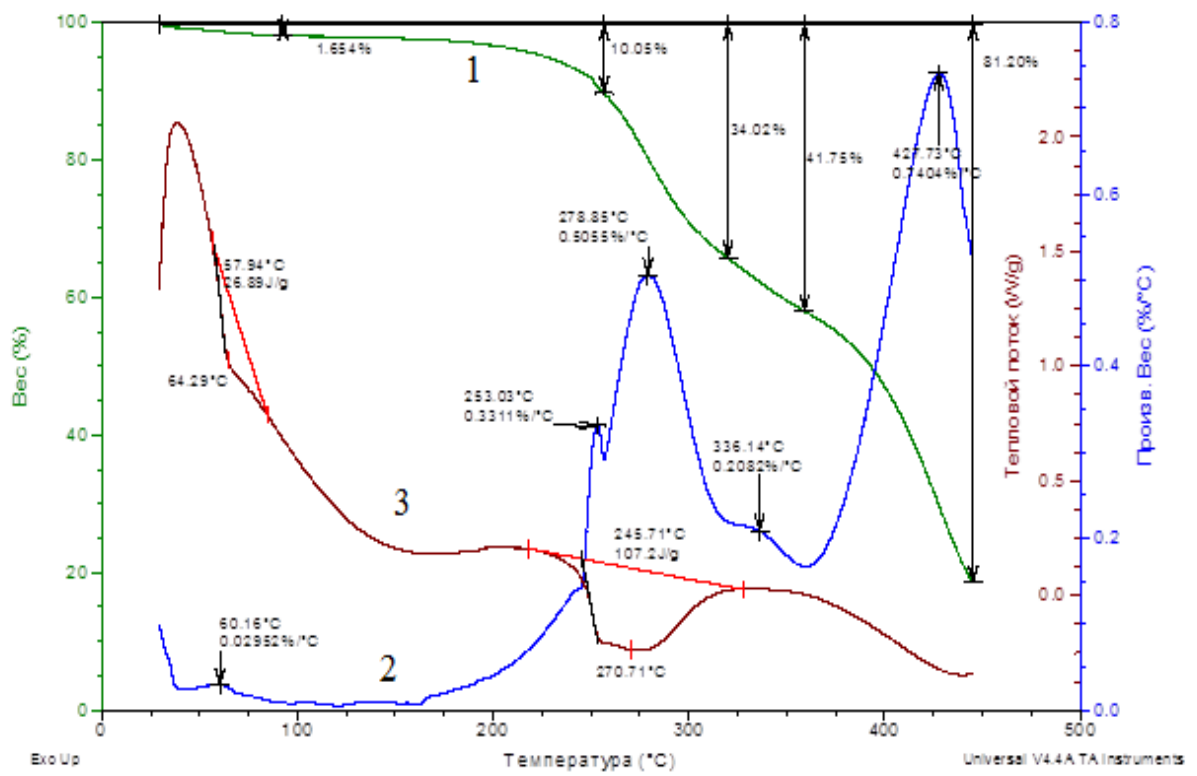


Рис. 52. Термограммы (1 – кривая ТГА, 2 – кривая ДТГА, 3 – кривая ДСК) нетканого материала, полученного из раствора ИПК ПАК-ПЭО

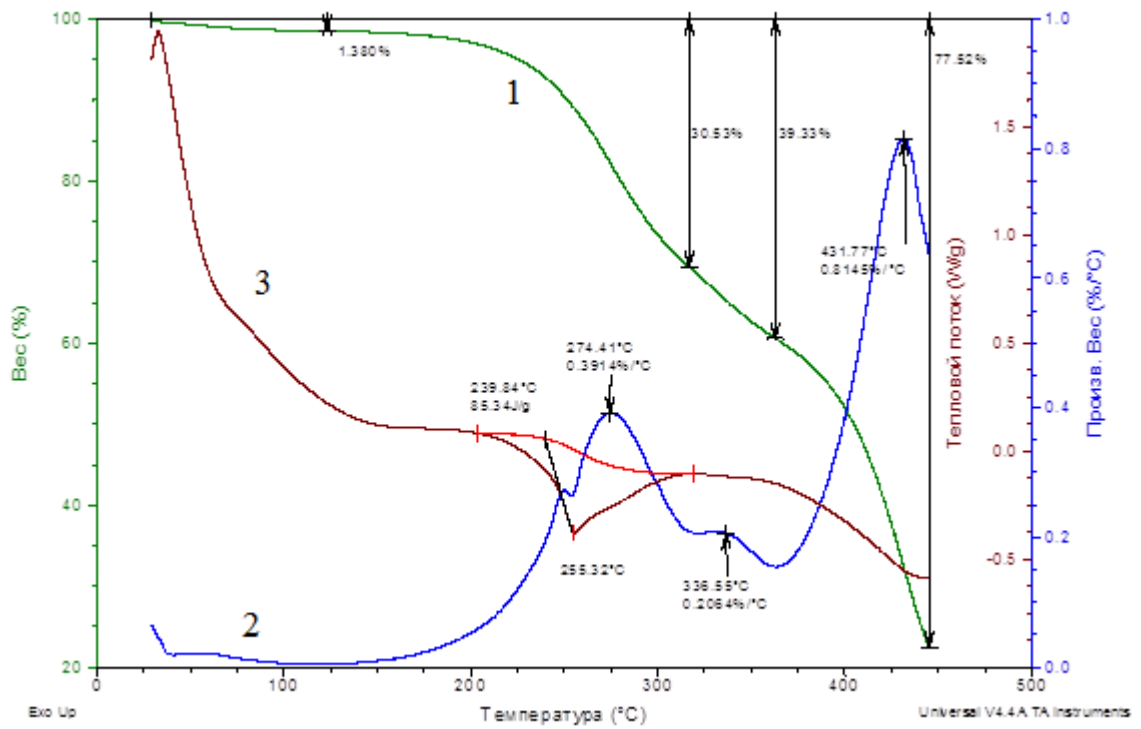


Рис. 53. Термограммы (1 – кривая ТГА, 2 – кривая ДТГА, 3 – кривая ДСК) нетканого материала, полученного из смеси ПАК – ПВС (2:1)

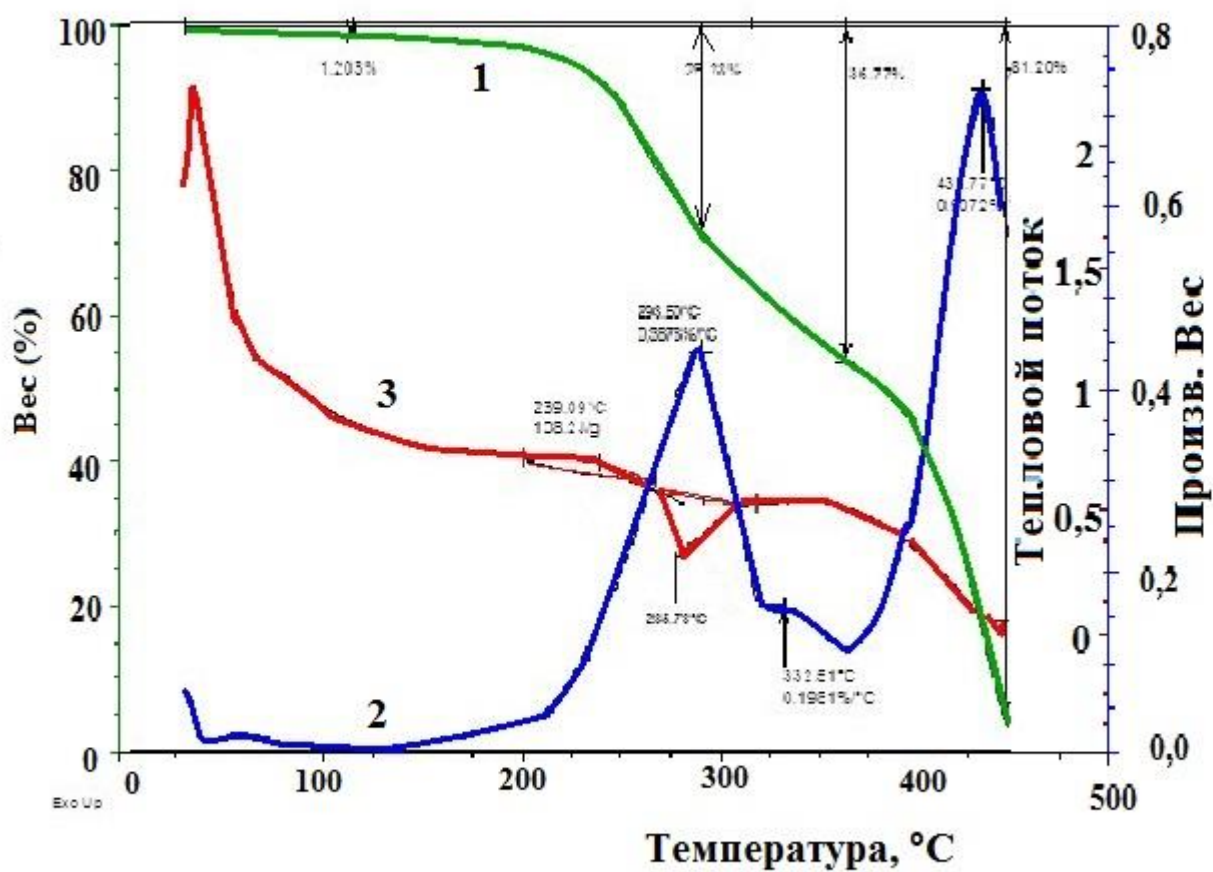


Рис. 54. Термограммы (1 – кривая ТГА, 2 – кривая ДТГА, 3 – кривая ДСК) нетканого материала, полученного из раствора ИПК ПАК-ПВС

В области температур от 300 до 350°C потеря массы происходит из-за декарбоксилирования и частичного сшивания макромолекул ПАК. В интервале 390 до 450°C максимальная потеря массы объясняется разложением компонентов, образующих материал.

Материалы, полученные из растворов смеси ПАК – ПЭО (3:1) и поликомплекса ПАК – ПЭО имеют аналогичный характер кривых ТГА и ДТГА. Важно отметить, что в области температур от 240 до 270°C на ДТГА смеси видны два практически одинаковых по интенсивности пика – 250,61°C и 268,36°C, характер которых отличается от пиков, наблюдаемых у полотна из раствора ИПК ПАК – ПЭО (первый небольшой – 253,03°C и второй обширный 273,85°C). Площадь пиков поликомплексов, по сравнению со смесями возрастает.

На кривой ДСК (рис. 51, кр.3) у механической смеси ПАК – ПЭО (3:1), в области температур 0 – 100°C заметен явный эндопик (65,17°C), который указывает на плавление ПЭО в смеси, тогда как у ИПК ПАК – ПЭО (рис. 52, кр.3) эндопик отсутствует, а имеет место изгиб кривой, что говорит об образовании поликомплекса (наличие одной $T_c = 64^\circ\text{C}$). В области температур 200 – 300°C на ДСК-грамме ИПК ПАК – ПЭО, в отличие от механической смеси, эндопик плавления сдвинут в область более высоких температур и энтальпия плавления увеличивается примерно в 1,5 раза (с 64 до 102 Дж/г), что свидетельствует об образовании устойчивого соединения, стабилизированного водородными связями.

У смеси ПАК – ПВС (2:1), и поликомплекса на их основе характер кривых ДСК аналогичен.

Для доказательства, что полученный материал действительно состоит из комплекса, а не из волокон индивидуальных полимеров для комплекса ПАК-ПВС дополнительно была использована качественная реакция на ПВС. Известно, что ПВС с содержанием ацетатных групп 20 – 30% при взаимодействии с раствором йода в йодиде калия (раствор Люголя) образует

адсорбционный комплекс, что сопровождается изменением окраски раствора с прозрачного на ярко малиновый.

Нетканые материалы, полученные из 10% ПВС, смеси ПАК – ПВС (2:1) и ИПК ПАК – ПВС помещали в воду и выдерживали в течение часа, после чего на нетканые полотна наносили раствор Люголя, сравнивая окраску с эталонным цветом, полученным в результате воздействия раствора индикатора на соответствующие прядильные составы (рис. 55).

Материал из 10% ПВС приобретал бледно-розовую окраску, из смеси ПАК – ПВС (2:1) – бледно-коричневую, а материал на основе раствора ИПК имел двойную окраску в виде фиолетовых включений на розовом фоне. Таким образом показано, что материал, полученный из раствора ИПК ПАК – ПВС состоит из волокон на основе ИПК и фрагментарно содержит поливинилспиртовые волокна. Поскольку масса образца после пребывания в воде практически не изменилась, было очевидно, что количество ПВС–волокон в материале минимально.

Таким образом, в настоящем разделе методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа и проведением качественной реакции показано, что материалы, сформованные из растворов ИПК с избытком неионогенного полимера, имеют структуру, отличную от той, которую образуют волокна, изготовленные из смесевых композиций. Поэтому был сделан вывод, что при использовании ИПК в качестве формовочных составов формируется волокнистая сетка, состоящая из комплекса и фрагментов нитей индивидуального полимера.

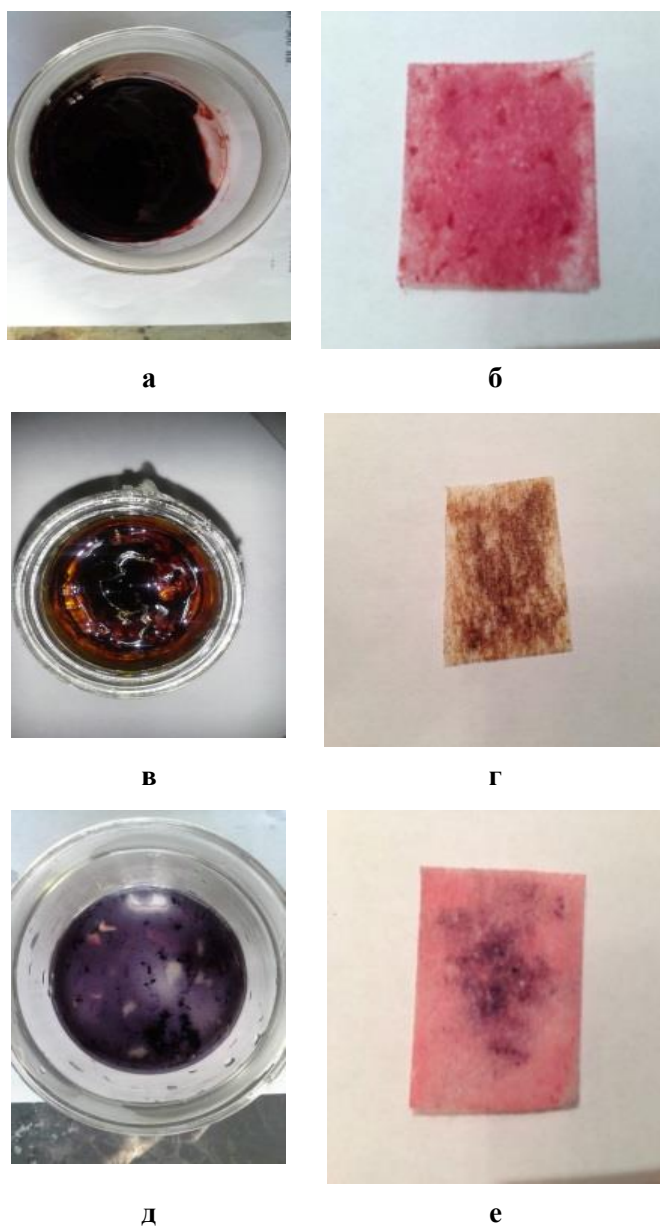


Рис. 55. Результат воздействия раствора Люголя на 10% ПВС (а), смесь ПАК - ПВС (2:1) (в), ИПК ПАК-ПВС (д) и нетканых материалов, полученных на их основе (б, г, е)

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОВОЛОКНИСТЫХ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. Исследование капиллярной структуры нетканых материалов, полученных из растворов ИПК

Структура и гидрофильная природа полученных материалов предопределили возможность их использования в качестве составляющего элемента изделий для детской гигиены (подгузников). Такие материалы, с точки зрения рецептурных и технологических особенностей производства, относятся к многослойным волокнисто-порошковым композитам, каждый элемент которых несет свою функциональную нагрузку (рис. 56).



Рис. 56. Составляющие элементы подгузника [95]

Контактный гипоаллергенный слой представляет собой сверхтонкий покрывной материал (как правило, спанбонд на основе полипропилена (ПП)), который должен впитывать влагу и передавать ее напрямую или через распределительный слой на внутренний абсорбирующий. Задача распределительного элемента заключается в быстром одностороннем

проникновении жидкости следующий слой. Для изготовления распределительных слоев используют материалы типа спанбонд или термобонд на основе смесок ПП и полиэтилентерефталата (ПЭТФ), иногда с добавлением гидрофильных вязкозных волокон. Абсорбирующий материал предназначен для сбора, распределения и удерживания жидкости. В качестве этого слоя известно применения распущенной целлюлозы, нетканых полотен изготовленных по технологии айрлайд (аэродинамический метод формирования волокнистого холста с последующим его термоупрочнением гидроструйным способом). В такие материалы добавляют порошкообразные суперабсорбенты, способные изменять физическое состояние жидкости, превращая ее в гель. Внешний слой защищает одежду и фиксирует подгузник на теле ребенка.

С учетом эксплуатационных и санитарно-гигиенических требований разработанный материал на основе ИПК может быть использован в качестве распределяющего слоя, поэтому должен сочетать в себе одновременно две функции: быстрого впитывания, набухания и замедления скорости проникновения влаги в абсорбционный слой.

Исходя из вышеперечисленных функциональных задач распределительного слоя, наибольшее практическое значение для него будут иметь влагообменные и влагозащитные свойства.

Влагообменные свойства материалов определяют их способность поглощать влагу и выводить ее наружу. Этот процесс зависит от двух составляющих – структуры материала (предпочтительна открытопористая структура с сообщающейся системой пор) и степени его гидрофильности (средства к воде). При сочетании этих факторов происходит быстрое прохождение процессов сорбции (поглощение воды поверхностными слоями материала через пограничный слой, диффузии (перемещения влаги внутри материала), а при большом содержании влаги – перемещения влаги под действием капиллярных сил. Перемещение влаги внутри материала ускоряется в условиях перепада давления пара и влажности по толщине.

Кроме градиента давления и концентрации на ее перемещение влияет температурный перепад. Влага перемещается в виде пара и жидкости по направлению теплового потока (от теплых слоев к холодным (от тела через материал к периферии)).

Поскольку капиллярно-пористые свойства волокнистых материалов определяют такие показатели как, сорбционная ёмкость, гигроскопичность, влагоотдача воздухо- и паропроницаемость, в работе особое внимание было уделено изучению капиллярной структуры полученных нетканых полотен.

Созданные методом электроформования материалы состоят из хаотично переплетенных просохших волокон, связанных в местах соприкосновения только когезионными и электростатическими силами и внешне представляют собой равномерные неупругие, легко сгибаемые и расправляемые белые полотна. Их структура складывается из совокупности структур волокон и подложки, причем диаметры капилляров обеих структур имеют различный порядок.

В работе были исследованы капиллярные процессы в композиционных материалах, согласно методике, описанной в разделе 2.2.14, результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Параметры капиллярной структуры нетканых материалов

Материал	$r_m, \text{м}$	$\cos\theta$	θ
Подложка Komitex ПЭТФ (70%) – ВИС (30%)	$3,48 \cdot 10^{-5}$	0,175	79,9
ИПК ПАК – ПВХ	$8,76 \cdot 10^{-6}$	0,04	87,7
ИПК ПАК – ПВХ	$6,72 \cdot 10^{-6}$	0,033	88,1

r_m – минимальный размер капилляров, θ – краевой угол смачивания

Очевидно, что все образцы ограниченно смачиваются маслом, то есть являются гидрофильными, при этом нетканые материалы, полученные методом электроформования, имеют больший краевой угол смачивания и на порядок меньший размер капилляров по сравнению с подложкой.

5.2. Определение гигиенических и физико-механических характеристик нетканых материалов

Как было показано ранее, для производства распределительных слоев гигиенических изделий используют материалы типа спанбонд/термобонд, полученных на основе смесок различных волокон. В табл. 5 приведены сравнительные характеристики материалов, изготовленных методом электроформования из растворов ИПК, и промышленно выпускаемых полотен. В качестве промышленных полотен использованы нетканые материалы марки TENOTEX AIRTEN – типа «голубая волна» (производства Ю.Корея), состоящие из смеси волокон марки Nuvis (Ю.Корея) (40%) и бикомпонентных волокон марки FV Blue (Ю.Корея) (60%) (точный состав волокнообразующих полимеров не известен), а также два нетканых термоскрепленных полотна торговой марки Komitex (Россия) на основе полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) (70%) и вискозных (30%) волокон и ПЭТФ (100%). Все материалы предназначены для изготовления изделий по уходу за детьми (подгузники).

Как правило, при оценке нетканых материалов гигиенического назначения руководствуются его геометрическими, физико-механическими и гигиеническими свойствами и дополнительно санитарно-гигиеническими и токсикологическими (последние две группы свойств требуют специальных исследований, подтвержденных сертифицированными лабораториями).

При выборе показателей свойств исходили из рекомендаций производителей нетканых материалов и назначения композиционных материалов (детских подгузников) составной частью которых они являются.

Визуальный анализ заключался в определении наличия примесей, запаха, загибов и неровностей, складок, полимерных пятен, тонких участков и просветов.

Очевидно, что все материалы способны поглощать влагу и проводить ее через себя. Высокие значения паропроницаемости свидетельствуют об

Таблица 5. Сравнительная характеристика основных показателей промышленно выпускаемых полотен и материалов, полученных из растворов ИПК методом электроформования

Характеристика	Ед. изм.	Значение показателя					Пределы показателя**
		TENOTEX AIRTEN	Komitex		ИПК ПАК-ПВС	ИПК ПАК - ПЭО	
			ПЭТФ-ВИС	ПЭТФ			
1	2	3	4	5	6	7	8
Внешний вид	-	нетканый материал в виде узких полос голубого цвета	нетканый материал в виде полотна белого цвета	нетканый материал в виде полотна белого цвета	нетканый материал в виде полотна белого цвета	нетканый материал в виде полотна белого цвета	-
Цветовой показатель							
цвет (L)	L	70,00	96,00	97,00	97,00	98,00	67,00 – 73,00
цвет (a)	a	-2,25	0,00	0,00	0,00	0,00	-2,90 – -1,60
цвет (b)	b	-28,00	-4,01	-3,11	-3,46	-3,78	-23,00 – -33,00
Поверхностная плотность (основной вес)	г/м ²	51	35	42	38	40	45 – 55
Ширина	мм	83,7	590	273	1000	1000	77 – 83
Разрывная нагрузка при растяжении в продольном направлении (машинном направлении)	Н/50мм	38	32	26	28	28	от 34
Толщина	мм	0,8	0,4	0,4	0,5	0,5	0,65 – 0,95
Паропроницаемость	мг/(см ² ·ч)	4,38	4,25	3,37	3,4	3,8	-
Гигроскопичность		2,96	8,06	7,46	10,8	12,3	-
Влагоотдача	%	0	6,88	6,70	6,8	6,1	-
Наличие примесей	-	не обнаружено					материал должен быть чист
Запах	-	отсутствует					запахи должны отсутствовать
Закручивания, загибы, неровности	-	не обнаружено					должны отсутствовать
Внешний вид кромки		без видимых дефектов					опрятная без видимых дефектов
Складки		отсутствуют					должны отсутствовать
Полимерные пятна		отсутствуют					не допускаются
Тонкие участки, просветы		имеются, при этом их площадь не превышает 20 мм ²					не допускаются тонкие участки, просветы площадью более 20 мм ²

** - только для нетканого материала TENOTEX AIRTEN

открытопористой структуре нетканых материалов и наличии сообщающихся пор.

Высокие значения гигроскопичности материалов, полученных из растворов ИПК, по сравнению с промышленными полотнами, свидетельствуют об их большей гидрофильности.

Причем материал на основе комплекса ПАК – ПЭО имеет более высокие показатели, чем материал, полученный из раствора ИПК ПАК – ПВС. Это связано с особенностями структуры ИПК. Как было показано в главе 4, поликомплекс ПАК – ПЭО имеет нестехиометрическое строение, содержит свободные СООН группы поликарбоновой кислоты, незадействованные в комплексообразовании и имеющие в структуре «дефекты» в виде «петель» и «хвостов», способствующих лучшему поглощению водяных паров и их отведению через толщу материала.

Малые значения влагоотдачи при большой гигроскопичности позволяют сделать вывод о том, что распределительный слой, изготовленный из материала на основе ИПК, не будет отдавать влагу во внешнюю среду, то есть создавать дискомфорт при использовании подгузника.

В ходе проведения исследований у отечественных материалов марки Komitex, особенно из смеси ПЭТФ (70%) – ВИС (30%), был установлен нежелательный эффект «капиллярности», который приводит к быстрому проникновению жидкости не только через распределяющий слой, но по всей его поверхности к периферии (у подгузников может происходить затекание на крылья и попадание на тело ребенка, что является недопустимым). Этот недостаток не так очевиден для импортного образца и полностью отсутствует у материалов, полученных из ИПК.

Различия в поведении нетканых полотен марок TENOTEX AIRTEN и Komitex связаны с конфигурацией бикомпонентных волон, использованных для их производства (ядро-оболочка у Komitex и трехмерная конфигурация типа логотипа компании Мерседес у TENOTEX AIRTEN). Конфигурация волокон импортного материала способствует формированию структуры

полотна в виде замкнутых «сот» (по аналогии с пчелиными) с множеством сквозных отверстий, которые обеспечивают мгновенное проникновение влаги через материал и не дают ей распространяться по периферии (отсутствие капиллярности). Полное отсутствие «эффекта капиллярности» у материалов из ИПК является следствием не только морфологии материалов, полученных методом электроформования, но и специфической двутяжной ленточной структуры ИПК из чередующихся упорядоченных гидрофобных и дефектных гидрофильных «петель» и «хвостов».

Учитывая специфику эксплуатации подгузников в непосредственном контакте с жидкими средами, необходимо было определить сорбционную емкость при повышенной влажности. Измерения проводили весовым методом при значениях относительной влажности от 67 до 100% за период в 3 часа. Кривые сорбции в виде зависимости прироста количества водяного пара S в масс.% от времени t приведены на рис. 57, 58.

Показатели сорбционной емкости материалов, полученных из растворов ИПК, составляют от 18,6 до 57,2%, при этом в течение проведения эксперимента кривые не выходят на постоянное значение, что свидетельствует об их высокой способности поглощать влагу. Это, по-видимому, связано с особенностями структуры комплексных соединений. Волокна могут иметь мелкие поры, что увеличивает удельную поверхность материала и способствует большему поглощению влаги поверхностью материала, «дефектными» гидрофильными областями и непосредственно полимер-полимерными ассоциатами, находящимися в структуре нетканых полотен.

При работе в условиях повышенной влажности распределительный слой должен сорбировать большое количество влаги, но не насыщаться ей заранее. Этим требованиям могут удовлетворять материалы из растворов ИПК.

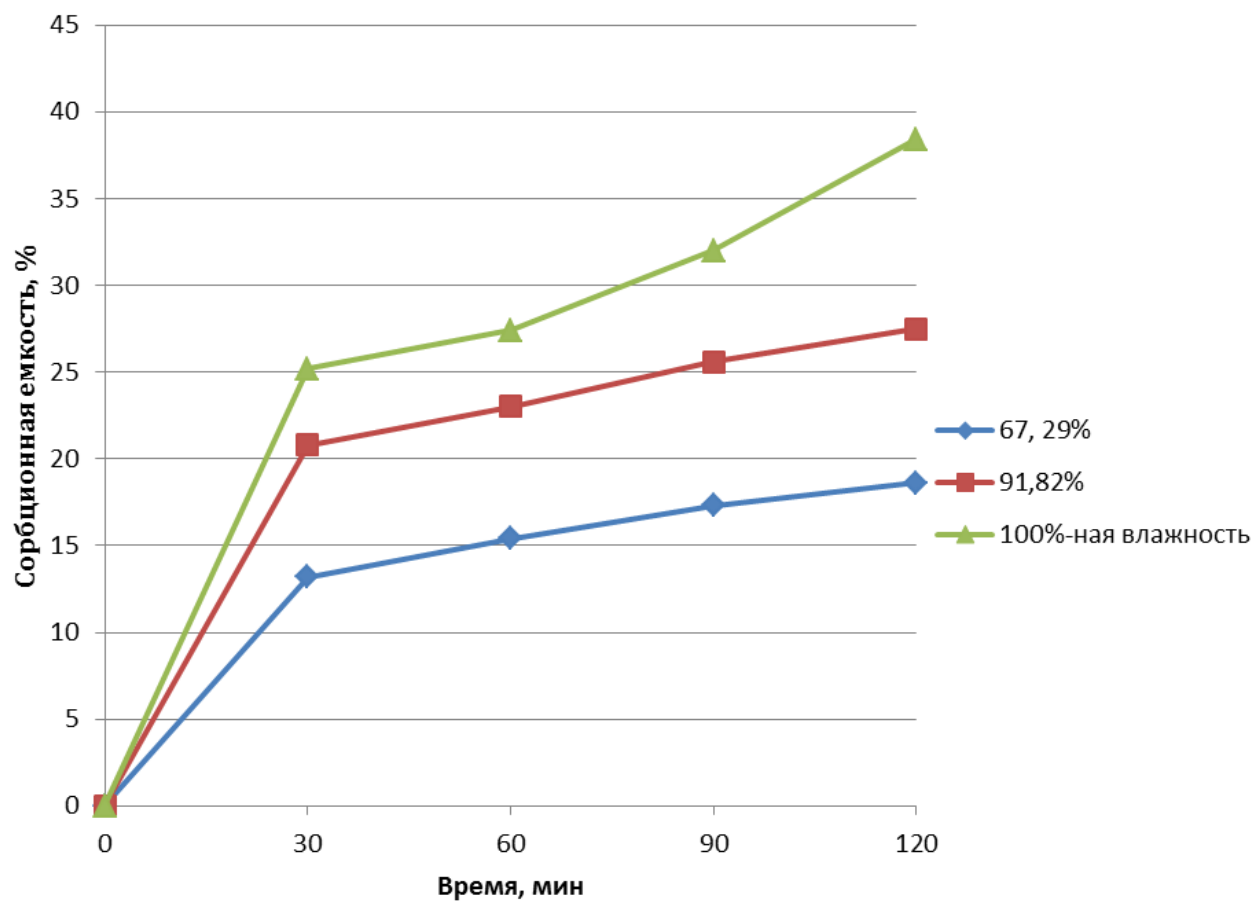


Рис. 57. Кинетика сорбции водяных паров нановолокнистым материалом, полученным электроформованием из раствора ИПК ПАК – ПВС с избытком ПВС

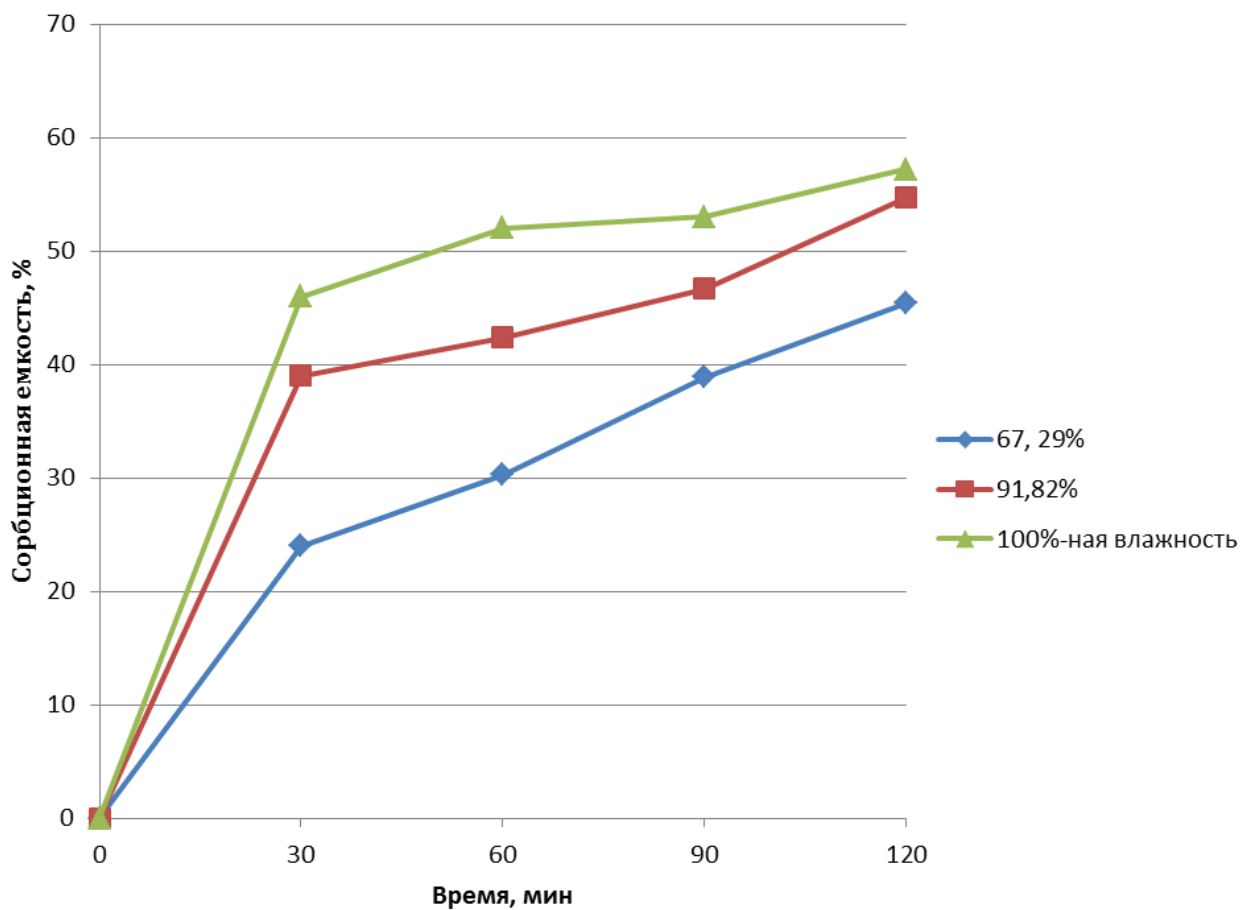


Рис. 58. Кинетика сорбции водяных паров нановолокнистым материалом, полученным электроформованием из раствора ИПК ПАК – ПЭО с избытком ПЭО

Подгузники относятся к многослойным композиционным материалам, их прочность, как изделия, является суммарным фактором прочностных характеристик всех составляющих элементов. Учитывая специфику эксплуатации распределяющих слоев, необходимо было определить разрывную нагрузку как в их сухом, так и мокром состоянии. Показатели нетканых материалов, полученных методом электроформования из растворов ИПК, по сравнению с промышленными полотнами представлены в табл. 6.

Таблица 6. Показатели физико-механических свойств нетканых материалов

Материал	Показатели									
	$F_{p \text{ сух.}}$, Н/50 мм	$F_{p \text{ мокр.}}$, Н/50 мм	$l_0 \text{ сух.}$, мм	$l_0 \text{ мокр.}$, мм	$l_p \text{ сух.}$, мм	$l_p \text{ мокр.}$, мм	$\Delta l \text{ сух.}$, мм	$\Delta l \text{ мокр.}$, мм	$\epsilon_{\text{отн. сух.}}$, %	$\epsilon_{\text{отн. мокр.}}$, %
TENOTEX AIRTEN	38	47	50	50	113	154	63	104	126	208
Комитex ПЭТФ-ВИС (70:30)	32	32	50	50	95	90	45	40	90	80
Комитex ПЭТФ (100%)	28	26	50	50	87	85	37	35	74	70
ИПК ПАК-ПВС	28	30	50	50	90	88	40	41	80	120
ИПК ПАК-ПЭО	28	32	50	50	91	89	41	40	82	130

Очевидно увеличение относительного удлинения при разрыве в мокром состоянии материалов, полученных из растворов ИПК, что объясняется эластомерной природой волокнообразующего состава. В большей степени это проявляется у полотна из нестехиометричного ИПК ПАК – ПЭО.

В целом выполненные исследования и полученные результаты позволяют предложить разработанные составы растворов ИПК в качестве исходного сырья для электроформования, которые могут использоваться для

изготовления распределительных слоев подгузников, а также изделий медицинского назначения, работающих при циклической влажности. Изготовленные из растворов ИПК полотна, сочетают в себе высокие сорбционные и эксплуатационные характеристики за счет специфической структуры исходных прядильных составов.

ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические исследования получения волокон и нетканых материалов из растворов комплексообразующих полимеров методом бесфильтрного электроформования на установке «Nanospider™». Доказана возможность и эффективность применения ИПК в качестве формовочных составов для создания волокнисто-пористых композиционных материалов санитарно-гигиенического назначения с высокими показателями эксплуатационных свойств.

2. Предложены составы формовочных растворов и установлены основные параметры процесса электроформования индивидуальных растворов комплексообразующих полимеров. Выявлено, что для стабильного протекания процесса необходимы следующие характеристики растворов: для ПАК – вязкость 0,94 – 5,27 Па·с, электропроводность 0,31 – 0,39 См/м, для ПВС – вязкость – 0,54 – 1,0 Па·с, электропроводность – 0,37 См/м, для ПЭО – вязкость – 0,62 – 0,66 Па·с, электропроводность – 0,12 – 0,16 См/м.

Средний диаметр волокон из растворов ПВС составляет 300 – 400 нм, из растворов ПАК – 150 – 300 нм, из растворов ПЭО – 2 – 3 мкм.

3. Выявлены параметры формирования бездефектных волокон из смесей ПАК–ПВС состава 1:1, 2:1 и 3:1 со средним диаметром 500 – 600 нм, 400 – 500 нм и 300 – 400 нм соответственно при вязкости от 0,6 до 5,44 Па·с и электропроводности 0,33 – 0,38 См/м.

4. Методами турбидиметрического титрования и вискозиметрии доказано образование интерполимерных комплексов ПАК – ПВС и ПАК – ПЭО, стабилизированных кооперативной системой водородных связей. Показано, что структура и свойства таких ИПК зависят от степени диссоциации поликислоты, кислотности реакционной среды, мольного соотношения компонентов. Выявлено, что при смешении равных объемов полимеров между ПАК – ПВС образуется стехиометрический ИПК состава 1:1, а между ПАК – ПЭО – нестехиометрический – состава 1:0,6.

5. Установлены параметры процесса электроформования бездефектных волокон из растворов интерполимерных комплексов ПАК – ПВС и ПАК – ПЭО со средним диаметром 200 – 300 нм при вязкости составов от 0,8 до 2,5 Па·с и электропроводности 0,062 – 0,065 См/м.

6. Методами ИК-спектроскопии, ДСК, ТГА и проведением качественной реакции доказано образование волокон и нетканых материалов из интерполимерных комплексов ПАК – ПВС и ПАК – ПЭО, а не из их механической смеси. Выявлено, что полученные из ИПК нетканые материалы не растворяются в воде, имеют одну температуру стеклования ($T_g = 63\text{--}67^\circ\text{C}$) и большую энтальпию плавления ($\Delta H = 120$ Дж/г), чем у механической смеси полимеров ($\Delta H = 62$ Дж/г).

7. Проведён сравнительный анализ гигиенических и физико-механических свойств полученных в работе волокнистых материалов и промышленных образцов нетканых полотен, используемых в качестве распределительного слоя детских изделий санитарно-гигиенического назначения. Установлено, что паропроницаемость нетканых материалов на основе ИПК составляет от 3,4 до 3,8 мг/(см²·ч), гигроскопичность от 10,8 до 12,3%, влагоотдача от 6,1 до 6,8%, сорбционная ёмкость от 18,6 до 57,2%, разрывная нагрузка 28 Н, относительное удлинение от 80 до 82%.

8. Предложены формовочные составы и технологические решения получения нетканых материалов на основе комплексообразующих полимеров, их смесей и интерполимерных комплексов методом электроформования с целью создания волокнисто-пористых композиционных материалов санитарно-гигиенического и медицинского назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Получение нановолокон методом электроформования. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы». – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 83 с.
2. Электронный ресурс: http://ef-tek.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=124&Itemid=508 (дата обращения: 17. 09. 2012)
3. Пат. 705691 США. Method of dispersing fluids / William James Morton. – № 5905 ; заявлено 20.02.1900 ; опубл. 29.06.1902
4. Пат. 692631 США. Apparatus for electrically dispersing fluids / John F. Cooley. – № 19625 ; заявлено 06.10.1899 ; опубл. 04.02.1902
5. Пат. 745276 США. Electrical method of dispersing fluids / John F. Cooley. – № 732798 ; заявлено 06.10.1999 ; опубл. 24.11.1903
6. Zeleny, J. The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces / John Zeleny // Physical Review. – 1914. – Vol. 3. – P. 69–91
7. Пат. 2048651 США. Method of and apparatus for producing fibrous or filamentary material / Charles L. Norton. – № 677277; заявлено 23.06.33; опубл. 21.07.36
8. Пат. 2185417 США. Method of and apparatus for forming fibrous material/ Charles L. Norton. – № 150308; заявлено 25.06.37; опубл. 02.01.40
9. Пат. 2293165 США. Method and apparatus for forming fibrous material/Charles L. Norton. – № 304082; заявлено 13.11.39; опубл. 18.08.42
10. Пат. 2077373 США. Production of artificial fibers / Anton Formhals. – № 96226; заявлено 15.08.36; опубл. 13.04.37
11. Пат. 2109333 США. Artificial fiber construction / Anton Formhals. – № 96225; заявлено 15.08.36; опубл. 22.02.38
12. Пат. 2116942 США. Method and apparatus for the production of fibers /Anton Formhals. – № 88429; заявлено 01.07.36; опубл. 10.05.38

13. Пат. 2123992 США. Method and apparatus for the production of fibers /Anton Formhals. – № 88431; заявлено 01.07.36; опубл. 19.07.38
14. Пат. 2158415 США. Method of producing artificial fibers / Anton Formhals. – № 156168; заявлено 28.07.37; опубл. 16.05.39
15. Пат. 2158416 США. Method and apparatus for the production of artificial fibers / Anton Formhals. – № 156169; заявлено 28.07.37; опубл. 16.05.39
16. Пат. 2160962 США. Method and apparatus for spinning / Anton Formhals. – № 88430; заявлено 01.07.36; опубл. 06.06.39
17. Пат. 2187306 США. Artificial thread and method of producing same/Anton Formhals. – № 156167; заявлено 28.07.37; опубл. 06.01.40
18. Пат. 2323025 США. Production of artificial fibers from fiber forming liquids / Anton Formhals. – № 323036; заявлено 08.03.40; опубл. 29.06.43
19. Пат. 2349950 США. Method and apparatus for spinning / Anton Formhals. – № 225207; заявлено 16.08.38; опубл. 30.05.44
20. 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
21. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). – М.: Нефть и газ, 1997. – 297 с.
22. Товмаш А.В., Садовский А.С. Электроспиннинг – это что-то новенькое? // Химия и жизнь, 2008, №11 – С. 22 – 25
23. Andrady A.L. Science and technology of polymer nanofibers. – USA: John Wiley & Sons, Inc.: 2008. – 403 p.
24. Козлов В.А., Якушкин М.С., Филатов Ю. Н. Особенности аппаратного оформления процесса электроформования полимерных нано- и микроволокнистых материалов // Вестник МИТХТ, 2011, т.6, №3. – С. 28 – 33

25. Сергеевков А. П. От выставки к выставке // Нетканые материалы. Продукция, оборудование, технологии. – 2008. – №4. – С. 36 – 41
26. Nanospider™ Electrospinning Technology. URL: <http://www.elmarco.com/electrospinning/electrospinning-technology> (дата обращения 12.09.2012)
27. Развитие технологий производства нетканых материалов из нановолокон // Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности. URL: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=3701&cat_id=&page_id=3 (дата обращения (дата обращения 18.09.2012)
28. Чеканова А. Либерец текстильный и автомобильный. URL: <http://www.radio.cz/ru/rubrika/zapragoj/liberec-tekstilnyj-i-avtomobilnyj> (дата обращения 20.11.2012)
29. Nanofiber Spinning Installations by DIENES with the technology of Reiter OFT // DienesApparatebau. URL: <http://www.dienes.net/Content.asp?Action=&ID=88&MID=43&sMID=88&subMID=88&Lang=2&MF=Static+Electrically+Heated+Components> (дата обращения 03.04.2012)
30. Sangamesh G. Kumbara, Syam P. Nukavarapua, Roshan Jamesb, MaCalus V. Hogana, Cato T. Laurencin. Recent Patents on Electrospun Biomedical Nanostructures: An Overview // Recent Patents on Biomedical Engineering, 2008, №1, p. 68 – 78
31. Пат. CN1739491. Ren J.Z., 2006
32. Пат. WO03099230. Simpson D.G., Bowlin G.L., Wnek G.E., Stevens P.J., Carr M.E., Matthews J.A., Rajendran S., 2003
33. Пат. WO05079339. Reneker D.H., Smith D.J., Kataphinan W., 2005
34. Пат. US2005117506. Teo W.E., Masaya K., Seeram R., 2005
35. Пат. US2006129234. Phaneuf M.D., Brown P.J., Bide M.J., 2006

36. Huang L., McMillan R.A., Apkarian R.P., Pourdeyhimi B., Conticello V.P., Chaikof E.L. Generation of synthetic elastin-mimetic small diameter fibers and fiber networks // *Macromolecules*, 2000 № 33(8), p. 2989 – 2997
37. Ramachandran K., Gouma P.I. Electrospinning for bone tissue technique // *Recent Pat Nanotechnol*, 2008, №2(1), p. 1 – 7
38. Пат. WO06138552. Li W.-J., Tuan R.S., 2006
39. Пат. CN1919352. Mo X., Chen F., He C., 2007
40. Пат. CN101181648. Mo X., Zhang L., Xue Y., He C., 2008
41. Пат. US2008112998. Wang, H., 2008
42. Пат. WO08013713. Liao I.-C., Leong K.W., Chew S.-Y., 2008
43. Биомеханика в России. Новый композит из нановолокон для ортопедических приложений. Электронный ресурс: <http://biomechanics.pro/content/новый-композит-из-нановолокон-для-ортопедических-приложений> (дата обращения: 30. 08. 2012)
44. Дмитриев Ю.А. Технология электроформования волокнистых материалов на основе хитозана. Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук. – М.: 2011. – 23 с.
45. Шиповская А.Б., Островский Н.В., Сальковский Ю.Е., Козырева Е.В., Дмитриев Ю.А., Белянина И.Б., Березяк В.В., Александрова О.И., Кириллова И.В., Перминов Д.В. Заявка на выдачу патента РФ на изобретение №2010154753. Биополимерное волокно, состав формовочного раствора для его получения, способ приготовления формовочного раствора, полотно биомедицинского назначения, способ его модификации, биологическая повязка и способ лечения ран, 2010
46. Шиповская А.Б., Островский Н.В., Сальковский Ю.Е., Козырева Е.В., Дмитриев Ю.А., Белянина И.Б. На пути к созданию фармацевтических биотрансплантантов нового поколения для комбустиологии // *Фармацевтические технологии и упаковка*, 2010, №4 – С.74-75
47. Симаненкова О.М., Куринова М.А., Сонина А.Н. Свойства формовочных растворов хитозана, поливинилового спирта и их смесей и

электроформованиенановолокон. Тезисы VIII Всероссийской олимпиады молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы», Санкт-Петербург, 2012, – С. 24

48. Сони́на А.Н., Кури́нова М.А., Вихорева Г.А. Исследование растворимости и сорбционных свойств хитозансодержащих нановолокнистых материалов. Тез. Докл. Межд. научно-технич. конф. «Соврем. технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль-2012) Часть 1.–М.: МГТУ. – С. 96.

49. Симаненкова О.М., Кури́нова М.А., Моргунов Г.К., Сони́на А.Н. Исследование свойств формовочных растворов хитозана, ПВС и их смесей. Тезисы докладов одиннадцатой Всероссийской научной студенческой конференции «Текстиль XXI века». – М.: ФГБОУ ВПО «МГТУ им. А.Н. Косыгина», 2012. – С. 43 – 44

50. Товмаш А.В. Получение сорбционно-фильтрующего нетканого материала из ультратонких ПВС карбонизованных волокон методом электроформования // Химические волокна, 2005, №3 – С. 29 – 33

51. Li Lei, Hsieh You-Lo. Ultra-fine polyelectrolyte hydrogel fibers from poly(acrylic acid)/poly(vinil alcohol) //Nanotechnology, 2005, №12 – P. 2852 – 2860

52. Bekturov E.A., Bimendina L.A. // Adv.Polym. Sci. 1981.V. 41.P. 99 – 147

53. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата:Наука, 1977.-264 с.

54. Tsuchida E., Abe K. Interactions Between Macromolecules in Solution and Intermacromolecular Complexes // Adv. Polym. Sci. -1982.-V.45.-P.1-125

55. Паписов И.М. Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов //Высокомолек. соед., Б. – 1997. Т.39. №3. – С.562-574

56. Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы полимеров и сополимеров, стабилизированные водородными связями, в растворах:

автореферат дис. д-р. хим. наук:02.00.6/ АН ССР. Урал. Отд-ние. Башк. Науч. Центр. Ин-т химии

57. Новаков И.А., Шулевич Ю.В., Ковалева О.Ю., Навроцкий А.В., Навроцкий В.А. Комплексы полиэлектролитов с электростатически комплементарными поверхностно-активными веществами// Известия ВолгГТУ. – 2005. – С. 5 – 16

58. Зезин А.Б., Кабанов В.А. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов// Успехи химии. – 1982. – Т. LI. Вып.9. – С. 1447 – 1483

59. Рогачева В.Б., Мирлина С.Я., Каргин В.А. Электронно-микроскопическое исследование взаимодействий противоположно заряженных полиэлектролитов в растворах//Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1970. – Т. 12. – № 5. – С. 340 – 343

60. Луценко В.В., Зезин А.Б., Лопатин А.А. Статистическая модель кооперативной реакции между слабыми полиэлектролитами // Высокомолек. соед., А. 1974. Т.16. №11. С.2429 – 2434

61. Харченко О.А., Харченко А.В., Калюжная Л.М. Нестехиометричные полиэлектролитные комплексы – новые растворимые макромолекулярные соединения // Высокомолек. соед., А. 1979. Т.21. №12. С. 2719-2725

62. Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H. InterpolymerComplexation and Miscibility Enhancement by Hydrogen Bonding // Adv. Polym. Sci.-1999.V. 146.- P.121-196

63. Кабанов В.А. Физико-химические основы и перспективы применения растворимых ИПК (обзор) // Высокомолек. соед., А.1994. Т.36. №2. С. 183

64. Nurkeeva Z.S., Mun G. A., Khutoryanskiy V.V. Interpolymer Complexes of Poly(glycol vinyl ethers) and Related Composite Materials // Polym. Sci. -Ser.B.-2001.-Vol.43.-N.5-6.-P.146-155

65. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. // Вестн. АН КазССР. 1989, № 10, с. 43
66. Bimendina L.A., Iskaraeva S.B., Kudaibergenov S.E., Bekturov E.A. // Polym. News. 1997. V. 22, № 1, p. 43
67. Бектуров Е.А. // Изв. АН КазССР. Сер. Хим. 1991, № 6, с. 38
68. Бектуров Е.А. // Тез. Докл. 2-й Всесоюз. конф. Интерполимерные комплексы. Рига. 1989, с. 147
69. Кудайбергенов С.Е., Нуркеева З.С., Мун Г.А., Хуторянский В.В. // Высокомолекул. соед. А. 1998. Т. 40, № 10, с. 1541
70. Бокова Е.С. Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых материалов Дисс. д.т.н. – Москва: МГУДТ, 2007, с.193 – 205
71. Мальнев С.А. Нетканые материалы и средства гигиены на их основе // Технический текстиль. 2008. №17. Электронный ресурс: <http://rustm.net/catalog/article/1299.html> (дата обращения: 13.12. 2013)
72. Philippova O.E., Andreeva A.S., Khokhlov A.R. et al. Polyelectrolyte hydrogels with associating hydrophobic side chains: Small-angle neutron scattering study. // Langmuir. 2003. V.19. №18. P.7240-7248
73. Сысоева Л. Открытие производства одноразовых подгузников. Электронный ресурс: <http://www.openbusiness.ru/html/dop9/odnorazovye-podguzniki.htm> (дата обращения: 13.12.2013)
74. Обзор российского рынка подгузников. Электронный ресурс: <http://www.marketcenter.ru/content/doc-2-8742.html> (дата обращения: 13.12.2013)
75. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979, – с. 31 – 41
76. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1, – М. – Л., 1960. – 553 с.
77. Энциклопедия полимеров. Т. 2, – М., 1974, С. 787 – 792
77. Энциклопедия полимеров, Т. 2, – М., 1974, С. 427 – 432

78. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена, М.:Химия, 1976. – 376 с.

79. Harris J.M., "J.Macromol. Sci. Rev Macromol. Chem. Phys.", 1985, v. C25, № 3, p. 325

80. Кононов И. С., Кукарина Е.А. Исследование реологических свойств растворов полимеров и полимерных композиций на ротационном вискозиметре «Реотест – 2». Методические рекомендации к выполнению лабораторных работ. – Бийск: ИИО БТИ АлтГТУ, 2011. – 19 с.

81. Чураев Н.В. Физико - химия процессов массопереноса в пористых телах. – М.: Химия, 1990. - 272 с.

82. Yong Liu, Ji-Huan He, Jian-yong Yu, Hong-mei Zeng. Controlling numbers and sizes of beads in electrospun nanofibers // Polymer International, 2008, №57, p. 632 – 636

83. Teo W.E., Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies // Nanotechnology, 2006, №17, p. 89–106

84. Dalton P.D, Grafahrend D., Klinkhammer K., Klee D., Moller M. Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations // Polymer, 2007, №48, p. 6823-6833

85. Дружинин, Э.А. Производство и свойства фильтрующих материалов Петрянова из ультратонких полимерных волокон / Э.А. Дружинин. – М.: ИздАТ, 2007 г. – 280 с.

86. Jian, H.Yu. The role of elasticity in the formation of electrospun fibers / H.Yu.Jian, S.V. Fridrikh, G.C. Rutledge // Polymer. – 2006. – № 47 – P.4789–4797

87. Сафронов А.П., Тагер А.А., Ключин Е.С., Адамова Л.В. Термодинамика взаимодействия полиакриловой кислоты разной молекулярной массы с водой // Высокомолекулярные соединения, 1993, том 35, №6 – стр. 700 – 704

88. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Том 3. – Изд. «Химия», 1970, – 472 с.

89. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Издание 4-е, переработанное и дополненное. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.

90. Влияние вязкости и дисперсности несовместимых полимеров на волокнообразование в их смесях. Электронный ресурс: http://knowledge.allbest.ru/chemistry/2c0a65635a3bc68b4c53b88421316d27_0.html (дата обращения: 14.09.2013)

91. Tsuchida E., Osada Y., Sanada K. // J. Polym. Sci. 1972.V. 1A, p. 3397.

92. Ikawa T., Abe K., Honda K., Tsuchida E. Interpolymer Complex between Poly(ethyleneoxide) and Poly(carboxylic acid). – J. Polym. Sci., Polym.Chem.Ed., 1975, 13, P. 1505 – 1514

93. Барановский В.Ю., Жданова М.М., Паписов И.М., Кабанов В.А. Комплексообразование между поликарбоновыми кислотами и мицеллами полиэтиленгликоля-монолаурата в водных растворах //ВМС, 1980, Б22, С. 854 – 857

94. Канальянова Г.С. Межполимерные комплексы поливинилпирролидона и полиэтиленгликоля с регулярными карбоксилсодержащими сополимерами на основе малеинового ангидрида и малеиновой кислоты. Диссертация, Алма-Ата, 1981, – 113 с.

95. Пленки впитывающие. Электронный ресурс: http://couself.ucoz.com/news/pelenki_vpityvajushhie/2013-07-31-271 (дата обращения: 01.12.2013)

ПРИЛОЖЕНИЕ



«Согласовано»

Проректор по научной работе
МГУДТ

Ю.С. Шустов

04 2013 г.

«Утверждаю»

Руководитель НИЦ Аэрозолей
ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова

Ю.Н. Филатов

04 2013 г.



АКТ

О выпуске опытной партии нетканых материалов с повышенными
гигиеническими свойствами

Настоящий акт состоит в том, что в течение 2013 года в лаборатории НИФХИ им. Л.Я. Карпова, согласно рецептуре и технологическим режимам, разработанным в ходе выполнения работы Рылковой М.В. «Создание волокнистых материалов на основе комплексообразующих водорастворимых полимеров» были выпущены опытные партии нетканых материалов с повышенными гигиеническими свойствами на основе растворов интерполимерных комплексов полиакриловая кислота – поливиниловый спирт с избытком поливинилового спирта и полиакриловая кислота – полиэтиленоксид с избытком полиэтиленоксида. Поликомплексы получали методом смешения водных растворов индивидуальных полимеров при комнатной температуре, регулируя глубину конверсии реакции комплексообразования изменением рН реакционной среды 0,2 N раствором соляной кислоты. Изготовление материалов осуществляли методом бесфильтрного электроформования. Вязкость растворов составляла 0,8 – 2,5 Па·с, электропроводность – 0,062 – 0,065 См/м, поверхностное натяжение – 50,4 – 57,7 мН/м, параметры процесса составили: напряжение 40 – 60 кВ, расстояние между электродами 14 – 16 см, скорость вращения электрода 6 об/мин, скорость движения подложки 0,13 м/мин.

Характеристики полученных материалов представлены в таблице.

Таблица 1

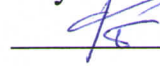
Гигиенические свойства нетканых материалов

Материал	ПП, мг/(см ² ·ч)	Г, %	ВО, %	Сорбционная емкость за 3 часа, %			W, %	F _{p сух.} , Н	ε _{отн.сух.} , %
				S ₆₇	S ₉₁	S ₁₀₀			
ИПК ПАК - ПВС	3,4	10,8	6,8	18,6	27,5	38,4	150	28	80
ИПК ПАК - ПЭО	3,8	12,3	6,1	45,4	54,7	57,2	200	28	82



ПП – паропроницаемость, мг/(см²·ч), Г – гигроскопичность, %, ВО – влагоотдача, %, W – набухание, %, F_{p сух.} – разрывная нагрузка сухого образца в продольном направлении, Н, ε_{отн.сух.} – относительное удлинение сухого образца при разрыве, %.

От ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова

Научный сотрудник

 Филатов И.Ю.

От МГУДТ

 аспирант Рылкова М.В. проф., д.т.н. Бокова Е.С.

«Согласовано»

Проректор по научной работе
МГУДТ

МГУДТ

С. Шустов

2013г.



«Утверждаю»

Генеральный директор
ООО «ИНТЦ ПОИСК»

А.И. Рыжкин

2013г.



АКТ

Об апробации нетканого материала

Настоящий акт составлен в том, что в сентябре-ноябре 2013 года в лаборатории ООО "ИНТЦ ПОИСК" проводились испытания нетканых материалов на основе растворов интерполимерных комплексов полиакриловая кислота – поливиниловый спирт с избытком поливинилового спирта и полиакриловая кислота – полиэтиленоксид с избытком полиэтиленоксида. Изготовление материалов осуществляли методом бесфильтрного электроформования. Вязкость растворов составляла 0,8 – 2,5 Па·с, электропроводность – 0,062 – 0,065 См/м, поверхностное натяжение – 50,4 – 57,7 мН/м, параметры процесса составили: напряжение 40 – 60 кВ, расстояние между электродами 14 – 16 см, скорость вращения электрода 6 об/мин, скорость движения подложки 0,13 м/мин.

Испытание нетканых материалов в качестве составляющего слоя средств гигиены проводили в лабораторных условиях. Материалы предназначались для распределительного слоя детских подгузников. Для производства распределительных слоев гигиенических изделий используют материалы типа спанбонд/термобонд, полученных на основе смесок различных волокон. В таблице 1 приведены сравнительные характеристики материалов, изготовленных методом электроформования из растворов ИПК, и промышленно выпускаемых полотен.

Таблица 1. Сравнительная характеристика основных показателей промышленно выпускаемых полотен и материалов, полученных из растворов ИПК методом электроформования

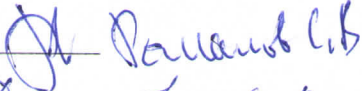
Характеристика	Ед. изм.	Значение показателя					Пределы показателя**
		TENOTEX AIRTEN	Komitex		ИПК ПАК-ПВС	ИПК ПАК-ПЭО	
			ПЭТФ-ВИС	ПЭТФ			
1	2	3	4	5	6	7	8
Внешний вид	-	нетканый материал в виде узких полос голубого цвета	нетканый материал в виде полотна белого цвета	нетканый материал в виде полотна белого цвета	нетканый материал в виде полотна белого цвета	нетканый материал в виде полотна белого цвета	-
Цветовой показатель							
цвет (L)	L	70,00	96,00	97,00	97,00	98,00	67,00 – 73,00
цвет (a)	a	-2,25	0,00	0,00	0,00	0,00	-2,90 – -1,60
цвет (b)	b	-28,00	-4,01	-3,11	-3,46	-3,78	-23,00 – -33,00
Поверхностная плотность (основной вес)	г/м ²	51	35	42	38	40	45 – 55
Ширина	мм	83,7	590	273	1000	1000	77 – 83
Разрывная нагрузка при растяжении в продольном направлении (машинном направлении)	H/50мм	38	32	26	28	28	от 34
Толщина	мм	0,8	0,4	0,4	0,5	0,5	0,65 – 0,95
Паропроницаемость	мг/(см ² ·ч)	4,38	4,25	3,37	3,4	3,8	-
Гигроскопичность		2,96	8,06	7,46	10,8	12,3	-
Влагоотдача	%	0	6,88	6,70	6,8	6,1	-
Наличие примесей	-	не обнаружено					материал должен быть чист
Запах	-	отсутствует					запахи должны отсутствовать
Закручивания, загибы, неровности	-	не обнаружено					должны отсутствовать
Внешний вид кромки		без видимых дефектов					опрятная без видимых дефектов
Складки		отсутствуют					должны отсутствовать
Полимерные пятна		отсутствуют					не допускаются
Тонкие участки, просветы		имеются, при этом их площадь не превышает 20 мм ²					не допускаются тонкие участки, просветы площадью более 20 мм ²

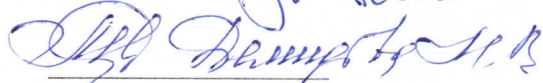
** - только для нетканого материала TENOTEX AIRTEN

В ходе испытаний установили следующее:

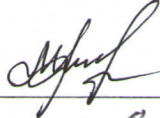
- материалы способны поглощать влагу и проводить ее через себя, имеют открытопористую структуру с сообщающимися порами,
- при эксплуатации холстов материалы не отдают влагу во внешнюю среду,
- у полотен отсутствует «эффект капиллярности»,
- в условиях повышенной влажности сорбируют большое количество влаги, но не насыщаются ей.


От ООО «ИНТЦ ПОИСК»





От МГУДТ



аспирант Рылкова М.В.


проф., д.т.н. Бокова Е.С.