Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Московский государственный университет дизайна и технологии»

На правах рукописи

Матюшин Андрей Николаевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЕСКАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННОЙ ГИДРОФОБНОСТЬЮ

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
профессор Гальбрайх Л.С.

Москва – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

		стр.
	Введение……..	5
1	**Литературный обзор**……..	10
1.1	Явление гидрофобности и методы получения материалов с повышенной гидрофобностью …….....	10
1.2	Технология электроформования и области её применения……..	20
1.2.1	Типы электроформования, их преимущества и недостатки…….....	38
1.2.2.	Влияние параметров на процесс электроформования и свойства получаемых материалов……..	43
2	**Экспериментальный раздел**…….	55
2.1.	Изучение возможности и разработка способа получения волокон из растворов синтетических гидрофобных полимеров методом бескапиллярного электроформования……	55
2.1.1	Изучение возможности электроформования волокон из растворов индивидуальных полимеров и их смесей…..…….	56
2.1.2	Исследование свойств растворов индивидуальных полимеров и их смесей…….....	58
2.1.3	Реологические свойства концентрированных растворов индивидуальных полимеров и их смесей……..	69
2.2	Получение нано- и субмикроволокон из индивидуальных полимеров и их смесей методом электроформования……...	91
2.2.1	Исследование свойств нано- и субмикроволокнистых материалов из индивидуальных полимеров и их смесей……..	97
3	**Методический раздел**…….	119
3.1	Характеристика сырья и реактивов…….	119
3.2	Приготовление растворов полимеров…….	120
3.3	Определение вязкости разбавленных растворов индивидуальных	

полимеров и их смесей……. 120
3.4 Определение молекулярной массы индивидуальных полимеров…….. 121
3.5 Построение тройных фазовых диаграмм по экспериментальным данным…….. 121
3.6 Определение реологических свойств растворов индивидуальных полимеров и их смесей……. 122
3.7 Определение устойчивости растворов смесей полимеров…… 122
3.8 Определение поверхностного натяжения растворов индивидуальных полимеров и их смесей……... 123
3.9 Определение электропроводности растворов…… 124
3.10 Получение нано- и субмикроволокнистых материалов из растворов индивидуальных полимеров и их смесей на лабораторной установке электроформования бескапиллярного типа……. 124
3.11 Формование плёнок из растворов индивидуальных полимеров и их смесей…… 126
3.12 Определение краевых углов смачивания сформованных нано- и субмикроволокнистых материалов и плёнок……. 127
3.13 Определение поверхностной плотности волокнистого слоя…… 127
3.14 Определение диаметра волокон полученных нано- и субмикроволокнистых материалов……. 128
3.15 Определение водоупорности полученных нано- и субмикроволокнистых материалов……. 129
3.16 Определение воздухопроницаемости полученных нано- и субмикроволокнистых материалов……. 129
3.17 Термогравиметрический анализ нано- и субмикроволокнистых материалов……... 130
3.18 ЯМР-релаксометрия нано- и субмикроволокнистых материалов… 130

3.19 Оценка эффективности сорбции машинного масла нано- и субмикроволокнистыми материалами…… 131

3.20 Оценка эффективности воздушной фильтрации нано- и субмикроволокнистыми материалами из индивидуальных полимеров и их смесей……..……... 132

Выводы……. 134

Список сокращений……..... 136

Библиографический список……. 137

Приложение 1

Регламент на получение разовой партии фильтрующего нановолокнистого материала с повышенной гидрофобностью на установке «NANOSPIDER NS LAB 200S»…… 157

Введение

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

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

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

Цель и задачи исследования. Целью работы являлось установление закономерностей электроформования волокон из растворов гидрофобных синтетических полимеров и их смесей, оценка свойств и возможностей использования полученных материалов.

Для достижения поставленной цели были определены основные задачи:

- изучить комплекс физико-химических свойств растворов гидрофобных синтетических полимеров и их смесей, используемых для электроформования ультратонких волокон;
- установить закономерности фазового разделения в смешанных растворах синтетических полимеров;
- установить особенности электроформования волокон из растворов индивидуальных полимеров и их смесей различного состава и влияние параметров формовочного раствора на свойства волокнистых материалов, полученных методом электроформования;
- изучить закономерности процессов фильтрации и сорбции с использованием разработанных волокнистых материалов.

Научная новизна. В работе впервые:

- разработан способ получения и модифицирования нетканых материалов, с приданием им повышенной гидрофобности за счёт применения полимерных смесей;
- при изучении свойств смесей полимеров и полученных из них волокон установлено существенное влияние даже незначительных добавок определённых полимеров как на свойства формовочного раствора, так и на свойства получаемых материалов;
- установлена технологическая совместимость ряда несовместимых термодинамически полимеров в растворе, позволяющая переработать их по технологии бескапиллярного электроформования Nanospider™;
- методом сканирующей электронной микроскопии установлен факт получения материалов с композиционной структурой путём смешения

термодинамически несовместимых полимеров, что позволяет дополнительно увеличить гидрофобные свойства за счёт повышения шероховатости поверхности получаемых волокон.

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

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

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

Личный вклад автора. Вклад автора заключается в проведении анализа литературных данных по теме диссертации, определении совместно с руководителем задач и путей их решения, выполнении эксперимента по получению и исследованию свойств растворов индивидуальных полимеров и их смесей, а также нано- и субмикроволокнистых материалов, полученных из этих растворов и смесей методом бескапиллярного электроформования; в обобщении полученных результатов, подготовке результатов, подготовке публикаций по работе и написании диссертации.

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

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

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

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

Содержание работы. Во введении дано обоснование актуальности диссертационной работы и указаны её цели и задачи. В литературном обзоре приведены общие сведения о явлении гидрофобности и проанализированы различные типы процессов электроформования и факторы, влияющие на процесс. В методическом разделе дана характеристика используемых реагентов, описаны методы исследования, включая капиллярную и ротационную

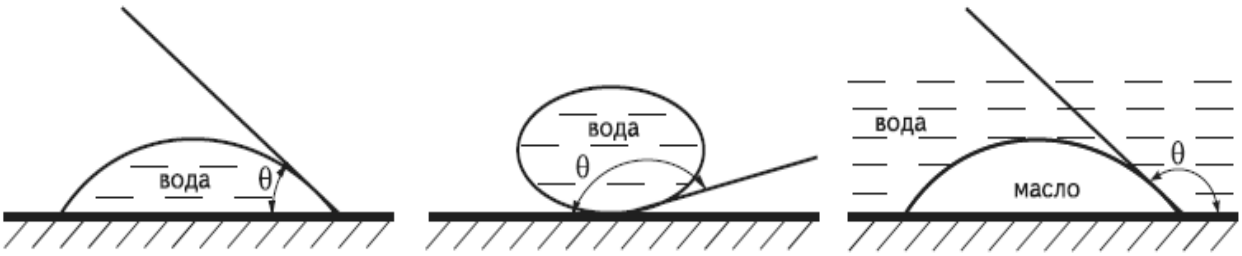
вискозиметрию, кондуктометрию, нефелометрию, электронную микроскопию, ядерно-магнитно-резонансную релаксометрию, термогравиметрический анализ. Исследования, которые описаны в экспериментальном разделе, посвящены изучению возможности и закономерностей электроформования нано- и субмикроволокон из растворов индивидуальных полимеров и их смесей, а также исследованию ряда свойств полученных волокнистых материалов, определяющих возможные области их применения.

1 Литературный обзор

1.1 Явление гидрофобности и методы получения материалов с повышенной гидрофобностью

Термины «гидрофильность» и «гидрофобность» являются частным случаем более общих терминов «лиофильность» и «лиофобность», и характеризуют межмолекулярное взаимодействие вещества с жидкой средой, в которой оно находится [1].

Гидрофильность и гидрофобность поверхности количественно оцениваются краевым углом смачивания θ (рисунок 1).



(a) (b) (c)

Рисунок 1 - Смачивание поверхностей: a — смачивание водой гидрофильной поверхности; b — смачивание водой гидрофобной поверхности; c — избирательное смачивание гидрофобной поверхности [2].

Для эффекта смачивания жидкостью плоской поверхности краевой угол смачивания (КУС) определяется уравнением Юнга (рисунок 2):

$$\gamma_{тг} = \gamma_{тж} + \gamma \cos \theta_{ЮО} \quad (1),$$

где $\gamma_{тг}$, $\gamma_{тж}$ и γ — коэффициенты поверхностного натяжения на границах раздела фаз твёрдое тело-газ, твёрдое тело-жидкость и жидкость-газ соответственно, $\theta_{ЮО}$ — краевой угол Юнга.

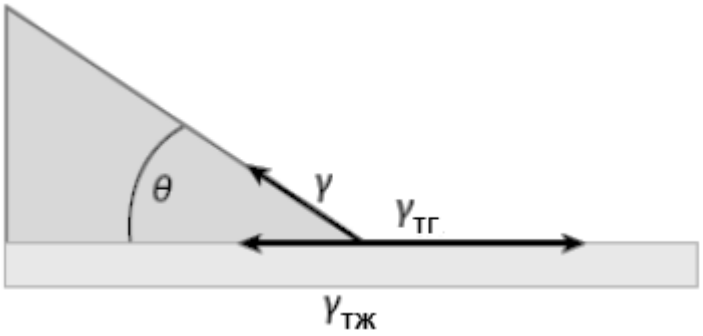


Рисунок 2 - Плоская поверхность. Модель Юнга [3].

Мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия является поверхностное натяжение на границе раздела вещества и воды. Если θ < 90° (рисунок 1a), то поверхность является гидрофильной. Поверхностное натяжение на границе раздела твёрдого тела с водой у такой поверхности меньше, чем на границе раздела твёрдого тела с воздухом. Чем меньше краевой угол смачивания, тем выше гидрофильность поверхности. На предельно гидрофильных поверхностях имеет место растекание воды.

Если θ > 90°, то поверхность является гидрофобной. На таких поверхностях вода собирается в капли (рисунок 1b). Гидрофобность можно также рассматривать и как малую степень гидрофильности, так как все вещества обладают ею в большей или меньшей степени. Материалы, характеризующиеся одновременно тремя показателями: краевой угол смачивания водой более 150°, угол скатывания, т.е. угол наклона поверхности к горизонту, при котором капля с диаметром 2-3 мм начинает скатываться, не более десятка градусов, и эффектом самоочистки поверхности при контакте с каплями воды, называют супергидрофобными.

Множество поверхностей в природе обладают антиадгезионными и высокогидрофобными свойствами. Наиболее известным примером гидрофобных самоочищающихся поверхностей являются листья лотоса. Электронная микроскопия их поверхности показывает выступы размером 20-40 мкм, каждый из которых имеет более мелкую шероховатую поверхность, покрытую мельчайшими кристаллическими частицами воска [4].

Поэтому общий эффект перечисленных выше свойств называют «эффектом лотоса», в случае существования которого при контакте с материалом капля воды принимает форму, близкую к шарообразной, и при небольшом наклоне материала по отношению к горизонту скатывается с поверхности, захватывая при движении все загрязнения [2, 5].

Так как углеводороды имеют низкую работу когезии и растекаются по большинству поверхностей, за исключением фторопласта, олеофобность и олеофильность могут быть охарактеризованы только по углу избирательного смачивания, который измеряют нанесением капли одной жидкости (например, масла) на поверхность раздела твёрдого тела с другой жидкостью (водой), рисунок 1с.

Реальные поверхности крайне редко бывают идеально плоскими и всегда являются шероховатыми. В случае молекулярно плоских поверхностей (что достигается специальной химической или физической обработкой) эта шероховатость составляет единицы ангстрем, однако, как правило, она имеет нано-, а порой и микромасштаб [6]. Шероховатость поверхности характеризуется коэффициентом шероховатости r, который является отношением реальной площади поверхности к видимой (т.е. к её проекции на горизонтальную плоскость):

$$r = S_{реал}/S_{вид} \qquad (2)$$

Было замечено, что равновесный КУС для сильно шероховатых поверхностей отличается от КУС для плоских поверхностей того же химического состава и не соответствует значению, полученному из уравнения (1). Модель для описания смачивания шероховатых поверхностей была предложена Венцелем [7].

Согласно модели Венцеля, растекание капли на шероховатой поверхности будет происходить до равновесного состояния, которое уже не будет описываться уравнением (1). В случае смачивания шероховатой поверхности реальная площадь контакта будет больше видимой в r раз, соответственно и энергия взаимодействия на границе раздела фаз той же площади будет отличаться в r раз.

Равновесное состояние в этом случае называется «состоянием Венцеля» и описывается формулой:

$$\cos\theta_B = r\cos\theta_{IO} \qquad (3)$$

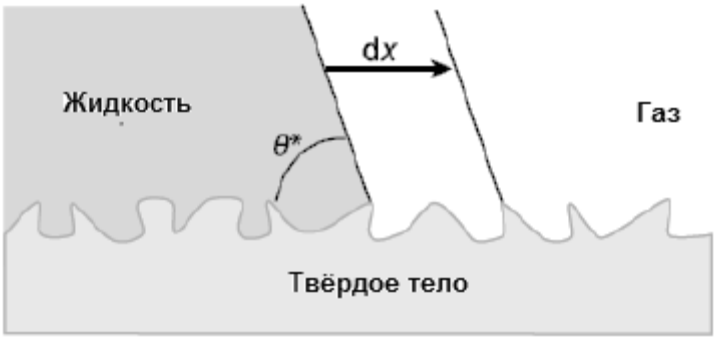


Рисунок 3 - Шероховатая поверхность. Модель Венцеля [3].

Исследование многих естественных и микротекстурированных гидрофобных поверхностей показало, что при смачивании таких поверхностей внутри полостей их рельефа сохраняются пузырьки воздуха [6], т.е. фактически жидкость располагается на своеобразной воздушной подушке. Энергия границы раздела фаз жидкость-газ намного меньше энергии границы твёрдое тело-жидкость, поэтому краевой угол при смачивании таких поверхностей также будет сильно отличаться от КУС Юнга. Он будет зависеть от соотношения площадей контактов жидкость-газ и жидкость-твёрдое тело в видимом контакте жидкости с поверхностью. Такая модель была предложена Касси и Бакстером [8]. Равновесное состояние в этом случае называют «состоянием Касси-Бакстера». Рассмотрев разность энергий при сдвиге линии трёхфазного контакта на малую величину (рисунки 3 и 4), можно получить выражение для макроскопического равновесного краевого угла, характеризующего состояние Венцеля и Касси:

$$\cos\theta_K = -1 + (1 - \phi_{тв})\cos\theta_{IO} \qquad (4),$$

Таким образом, для шероховатых и текстурированных поверхностей существует два основных режима смачивания:

-состояние Венцеля, при котором все полости рельефа поверхности заполнены жидкостью, и граница раздела фаз действительно представляет собой раздел фаз жидкость-твёрдое тело;

-состояние Касси, в котором внутри полостей рельефа поверхности стабилизированы пузырьки газа, и видимый контакт жидкость-твёрдое тело на самом деле представляет собой гетерогенную границу раздела фаз жидкость-твёрдое тело-газ.

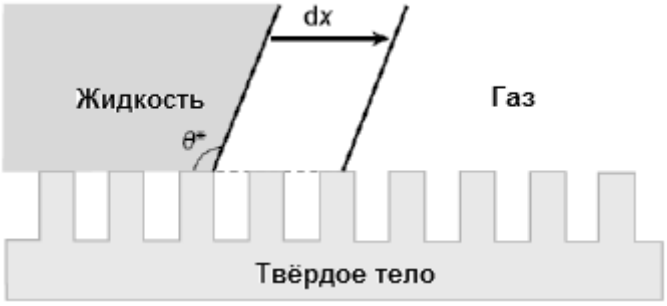


Рисунок 4 - Микротекстурированная поверхность. Модель Касси [9].

Для поверхностей с упорядоченной текстурой наблюдается существование смешанного состояния, при котором часть полостей текстуры заполняется жидкостью, а часть — газом. Исследование поверхностей, в которых шероховатость на микромасштабе совмещается с шероховатостью на наномасштабе, представляет особый интерес. Такие поверхности, как правило, имитируют природные супергидрофобные текстуры (например, поверхность конечностей водомерок, поверхность листа лотоса, и др.) и позволяют добиться значительного увеличения значения КУС (вплоть до 180°). Получение и исследование таких поверхностей привлекает огромное внимание в связи с обширным полем их возможных применений благодаря свойствам «анти-смачивания» [6].

Управление смачиванием поверхности является важной проблемой, актуальной для многих областей технологии. Интерес к несмачиваемым, самоочищающимся поверхностям вызван желанием производить такие поверхности для спутниковых тарелок, панелей солнечных батарей, внешних

стёкол в архитектуре и экодомах, а также поверхностей теплообмена в оборудовании кондиционирования воздуха.

Несмачиваемые материалы могут также иметь способность предохранять различные поверхности от заиндевения. Тот факт, что жидкость при контакте с такой поверхностью движется с пониженным трением, предполагает применение этих поверхностей в микрогидравлике, трубопроводах и судостроении. Большая часть этих применений касается твёрдых поверхностей, но появление гибких мембран должно привести и к применению их в одежде и разделительных мембранах [10-12]. Несмачиваемые материалы также могут быть применены в биомедицинских целях, от изготовления кровеносных сосудов до лечения ран.

Методы получения супергидрофобных поверхностей, для которых характерно сочетание микроразмерных и наноразмерных неровностей, а также низкая поверхностная энергия материала, обеспечивающая величину краевого угла смачивания > 150°, низкий угол скатывания жидкости и эффект самоочищения [13, 14], могут быть условно разделены на две группы: получение шероховатой поверхности из материала с низкой поверхностной энергией и модификацию шероховатой поверхности материалом с низкой поверхностной энергией. При этом в обеих техниках применяются, как правило, полимерные материалы.

Особый интерес представляют фторированные полимеры из-за их крайне низкой поверхностной энергии. Придание им шероховатости приводит к супергидрофобности [15-17]. В работах [18, 19] для получения сверхгидрофобной поверхности с КУС до 153° применён метод осаждении однородной плёнки гидрофобизатора - фторированного полимера из раствора сверхкритического CO_2. Данный метод позволяет получать однородный тонкий поверхностный слой модификатора при минимальном его расходе и без нарушения исходной структуры поверхности материала.

Одним из наиболее эффективных модификаторов поверхности является политетрафторэтилен (ПТФЭ) благодаря уникальному комплексу физико-химических свойств. Однако нерастворимость данного полимера существенно

ограничивает области его использования. Разработанный в институте проблем химической физики Российской академии наук радиационно-химический метод получения фторсодержащих теломеров в растворах различных телогенов (ацетон, хлористый бутил, и др.) [20] позволил получить растворы и дисперсии теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ), которые могут быть использованы для придания свойств несмачиваемости поверхности текстильного материала [21].

В работе [22] сообщается о простом и эффективном способе достижения супергидрофобности растяжением поли(тетрафторэтиленовой) плёнки. Растянутая плёнка состоит из волокнистых кристаллов с большим объёмом свободного пространства на поверхности, что, как предполагается, и отвечает за супергидрофобность. Обработка поли(тетрафторэтиленовой) плёнки кислородно-плазменным способом также позволяет получить шероховатую поверхность, с КУС 168° [16]. Из-за ограниченной растворимости многие фторированные полимеры не использовались непосредственно, но связывались [23] или смешивались [24] с другими материалами (зачастую легко превращаемыми в шершавые) для получения супергидрофобных поверхностей. Литьём фторированного блоксополимера в условиях определённой влажности получена прозрачная супергидрофобная мембрана с малым размером пор [23].

В работе [25] теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность использования фторсодержащих силанов в качестве гидрофобизующих агентов нового поколения для волокнистых материалов лёгкой промышленности.

Другим хорошо известным материалом с низкой поверхностной энергией является полидиметилсилоксан (ПДМС). Благодаря лёгкости деформации и гидрофобным свойствам супергидрофобные материалы могут быть получены из ПДМС различными методами [26-28]. В [26] обрабатывали ПДМС с применением CO_2-импульсного лазера в качестве источника возбуждения. КУС для обработанного ПДМС составил 175°, что авторы объясняют как пористостью, так и упорядоченностью цепей поверхности ПДМС. Джин и др. [27] использовали лазерную гравировку для получения шероховатой супергидрофобной поверхности

ПДМС эластомера, содержащего микро-, субмикро- и нанокомпозитные структуры, с КУС выше 160° и углом скатывания менее 5°. Сан и др. [28] сообщили о применении нанолитья для получения супергидрофобной поверхности путём приготовления клише из ПДМС с использованием листа лотоса с последующим формованием реплики этого листа. Эта реплика имеет те же поверхностные структуры и супергидрофобность, что и у исходного листа.

Наряду с фторполимерами и силиконами гидрофобные и самоочищающиеся поверхности могут быть получены при применении полиолефинов. В [29] описан способ получения высокопористой супергидрофобной поверхности с КУС до 173° из полиэтилена (ПЭ) за счёт контроля его кристаллизации добавлением осадителя (циклогексанона) в раствор ПЭ/ксилена.

Для получения супергидрофобных поверхностей применялись и другие органические вещества, такие как полиамид [30], поликарбонат [31] и димер алкилкетена [32]. В [33] описана электрохимическая полимеризация акрилпиррола с образованием плёнки, в которой структуры полиакрилпиррола росли перпендикулярно поверхности электрода, обеспечивая стабильную супергидрофобность.

В работе [34] на основе трековой мембраны из полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) плёнки получена композиционная мембрана с гидрофобизированной поверхностью и сохранённым поровым пространством при обработке поверхности трековой мембраны полисилоксановым блок-сополимером, модифицированным нанокластерами фуллеренов.

Методы достижения супергидрофобности путём создания шероховатой поверхности из гидрофобных материалов, включая упомянутые выше механическое растяжение, золь-гель процесс и литьё из раствора, послойную и коллоидную сборку, электрохимические реакции и осаждение, электроформование и химическое осаждение паров, как правило, одношаговы и имеют преимущество за счёт своей простоты. Но они всегда ограничены малым количеством подходящих материалов.

В то же время физическая обработка, адсорбция и покрытие также могут изменить химию поверхности. Простым и эффективным способом получения шероховатых поверхностей является травление. В последние годы различные методы травления, включая плазменную обработку [16, 35], лазерную обработку [27, 36] и химическое травление [37, 38], применялись для получения супергидрофобных поверхностей. Так, получены прозрачные супергидрофобные поверхности из ПЭТФ-подложки селективной кислородно-плазменной обработкой с последующим плазменным химическим осаждением паров тетраметилсилана [35]. В [37] описан простой метод получения шероховатой супергидрофобной поверхности селективным химическим травлением поликристаллических металлов, таких как алюминий, с последующей обработкой фторалкилсиланом.

Литография (например, фотолитография, электронно-лучевая, рентгеновская литография, мягкая литография, наносферная литография и др.) является хорошо отработанной методикой для получения микро/нанопаттерн на больших площадях [38, 39]. В работе [40] проведено систематическое исследование смачиваемости структурированных поверхностей золота, сформированных путём электроосаждения через шаблон с субмикронными отверстиями и обсуждена роль размера пор и их формы в контроле смачиваемости. Мартинес и др. [41] изготовили упорядоченные массивы наноуглублений и нановыступов за счёт применения электронно-лучевой литографии и плазменной обработки, что позволило для поверхности, состоящей из выступов с параболическими вершинами, после гидрофобизации октадецил-трихлорсиланом достичь супергидрофобности с КУС 164°. В работе [6] методом наноимпринт-литографии были получены микротекстурированные образцы на основе аморфного оксида кремния с КУС до 140°.

Для получения супергидрофобных поверхностей на некоторых материалах были применены золь-гель процессы [42 - 45]. Так, в работе [44] описано получение пористых золь-гель пен из органотриэтоксисиланов с меняющимися от супергидрофильности до супергидрофобности свойствами в зависимости от уровня температурного воздействия. Хикита и др. [45] применили коллоидные частицы

кремния и фторалкилсилан как базовые материалы, получив золь-гель плёнку с супергидрофобными свойствами с помощью гидролиза и конденсации алкоксисилановых соединений.

Шанг и др. [46] описали процесс получения прозрачной супегидрофобной поверхности путём модификации гелевых плёнок на основе диоксида кремния фторированным силаном. В [47] получена микроструктурированная поверхность на основе ZnO, супергидрофобизированная после её покрытия алкановыми кислотами с большой длиной цепи.

Послойная самосборка является удобным процессом для получения покрытий нужной толщины с контролем толщины покрытия на молекулярном уровне. Процесс послойной самосборки успешно применяется для получения супергидрофобных шероховатых поверхностей [48, 49]. Послойная самосборка может быть также совмещена с электрохимическим осаждением [50]. Так, в [51] описано придание медной поверхности методом электроосаждения шероховатости, напоминающей «шоколадные печенья». Последующая гидрофобизация фторполимерами обеспечила достижение супергидрофобности с КУС 160°.

Необходимая для супергидрофобности шероховатость поверхности может быть получена сборкой частиц коллоидных систем. В [52] получили поверхность, состоящую из частиц, похожих на ягоды малины, которые были образованы в результате взаимодействия содержащих аминогруппы силиконовых частиц размером 70 нм с силиконовым частицами размером 700 нм, содержащими эпокси-группы. Поверхность приобрела супергидрофобность после обработки полидиметилсилоксаном.

Для модификации физико-химических свойств полимерных материалов используется также и прививочная полимеризация, особенно пострадиационная прививочная полимеризация. Особое место занимает осуществление прививочной полимеризации ТФЭ. Наличие четырёх атомов фтора в молекуле ТФЭ обуславливает его высокую реакционную способность, так как энергия раскрытия двойной связи в нём значительно снижена, что способствует лёгкой

гомополимеризации. Разработан [53] общий метод синтеза модифицированных перфторполимерами материалов, обладающих комплексом ценных свойств. Метод заключается в покрытии поверхности исходного материала тонким слоем (2-10 нм) химически связанного фторполимера. Последующая химическая модификация привитого полимера даёт возможность синтезировать практически любые сорбенты, используемые в биотехнологии и медицине, а также другие материалы, стойкие к действию различных растворителей, жидких ракетных топлив, агрессивных сред, обладающие антифрикционными свойствами и повышенной гидрофобностью.

В работе [54] определены пути синтеза на поверхности алюминия привитых полимеров и блок-сополимеров на основе (мет)акрилатов, (мет)акриламидов и диаллильных мономеров методом поверхностно-инициированной радикальной полимеризации с получением полимерных покрытий, формирующих рельеф поверхности с комбинацией нано- и микрообъектов. Модифицирование поверхности алюминия привитыми полимерами и блок-сополимерами позволяет регулировать её лиофильные свойства в широком диапазоне и управлять ими путём изменения температуры или показателя pH.

1.2 Технология электроформования и области её применения

Электроформование волокон (ЭФВ-процесс) представляет собой формование жидких нитей из полимерных растворов либо расплавов, перенос образуемых из них при испарении растворителя или отверждении расплава волокон на осадительный электрод (коллектор) и формирование на нём готового к использованию волокнистого материала с заданными эксплуатационными и функциональными свойствами.

Прототипом метода электроформования является метод электрогидродинамического распыления жидкостей (ЭРЖ-процесс). При ЭРЖ-процессе вытекающая из дозирующего сопла, находящегося под постоянным высоким электрическим напряжением, слабопроводящая жидкость распыляется

силами отталкивания одноимённых электрических зарядов на очень мелкие капли, которые затем можно прицельно осадить на противоположный электрод [55].

ЭФВ-процесс формования волокон из растворов является сухим бесфильерным способом. В этом процессе формование жидких нитей, перенос образуемых из них при испарении растворителя волокон на осадительный электрод и формирование на нём готового волокнистого материала осуществляется исключительно электрическими силами, одновременно, непрерывно и в едином рабочем пространстве между высоковольтным и заземлённым электродами.

Особенности структуры и свойств нановолокнистых материалов обеспечивают возможность их применения как средства высокоэффективной очистки газов от аэрозолей. В первую очередь - это так называемые экоохранные технологии, выполняющие функции защиты природной среды обитания людей и обеспечения их здоровья [56].

Процесс, лежащий в основе получения нановолокон электроформованием, может быть масштабирован, электроформование обладает достаточной воспроизводимостью и удобством, и позволяет прогнозировать и контролировать размер получаемых нановолокон. Исключительные свойства получаемых этим способом волокон и области применения обусловлены их малым диаметром – до 1000 нм. Пределы достигаемого уровня определяются состоянием теоретической базы процесса электроформования, знанием его механизмов и физических законов, управляющих ими, факторов, влияющих на процесс, и основанных на них технологических приёмов. Однако из-за интересов военно-промышленного комплекса, в рамках которого производилась и преимущественно использовалась продукция ЭФВ-процесса, теоретическая база этой перспективной технологии недостаточно освещена в отечественной научной литературе. В связи с этим исследование закономерностей получения волокон нанометрового диапазона из различных полимеров и их смесей способом электроформования и определение областей их применения является актуальным.

В отличие от всех остальных способов получения нано- и субмикроволокон, электроформование обладает наиболее высокими характеристиками в плане производительности процесса и варьируемости свойств как исходного сырья, так и готовых материалов. Кроме того, электроформование имеет промышленный потенциал и уже реализовано в промышленном масштабе как по капиллярной, так и по бескапиллярной технологии [55, 57].

В настоящее время методы получения нановолокон претерпевают бурное развитие, ведётся множество научных исследований, зарегистрировано свыше сотни различных патентов в данной области. Бóльшая часть патентов связана с процессами электроформования и зарегистрирована в США. Патенты подразделяются на затрагивающие общие аспекты получения нановолокон и более узконаправленные, относящиеся к области медицины и биотехнологии, электротехнике, производству фильтрующих материалов и т.д.

Объектом правовой защиты ряда патентов является и оборудование для получения нановолокон различной структуры (бикомпонентных, пористых, полых) и химической природы; тип растворителя для получения формовочного раствора; конфигурация нановолокнистого слоя и др.

Так, разработана установка для электроформования на подложку, на которой множество заряженных струй полимерного раствора истекают одновременно с расположенных в линию электродов, что позволяет существенно повысить производительность. Управление параметрами процесса, такими как подаваемое на электроды напряжение, расход полимерного раствора и скорость передвижения подложки, осуществляется с помощью электронно-вычислительной машины [58].

Для повышения качества получаемых нановолокон на установках, использующих многоэлектродное формование, может применяться особая система распределения электростатического поля между капиллярами, при которой формовочные капилляры могут группироваться в концентрические структуры, либо, при более плотном расположении, располагаться в шахматном

порядке относительно друг друга. Такой приём помогает получить сверхтонкие нановолокна, однородные по толщине [59].

Другим способом получения сверхтонких нановолокон и повышения производительности установки электроформования является применение дополнительных осадительных электродов: по бокам от основного, неподвижного осадительного электрода устанавливаются два дополнительных осадительных электрода в виде вращающихся валов, которые, в отличие от основного осадительного электрода, не заземлены, а несут на себе небольшой по величине заряд, противоположный по знаку заряда заряду формовочного электрода [60].

Линейно ориентированные и однородные по свойствам нановолокна возможно получить, используя вспомогательный электрод, расположенный между основным осадительным электродом и формовочным электродом-капилляром. При этом вспомогательный электрод представляет собой систему колец, которая имеет одноимённый с формовочным электродом заряд и сквозь которую осуществляется осаждение полимерной струи на осадительный электрод [61].

Важной задачей при многоэлектродном электроформовании является обеспечение равномерной подачи полимерного раствора или расплава к форсункам всех формовочных электродов, что осложняется низким расходом полимерного раствора. Одним из путей её решения является применение устройства капельной пневматической подачи, которое обслуживает сразу множество формовочных электродов. Формовочный раствор или расплав при этом подаётся в промежуточную ёмкость, откуда под давлением инертного газа он может быть направлен к формовочным электродам с точно заданным расходом. При этом возможно получение нановолокнистого материала, представляющего собой смесь нановолокон из различных полимеров, при условии, что в разные промежуточные ёмкости будут подаваться разные формовочные растворы или расплавы [62].

Получение нановолокон из сшитых полимеров возможно осуществить на так называемых установках реактивного электроформования. В этом случае

процесс электроформования, по сути, объединён с протеканием химических или фотохимических (в случае использования мономеров, образующих сшитые полимеры под действием света) реакций. Сшивающие агенты, инициаторы, катализаторы и т.д. вводятся непосредственно перед участком в капилляре формовочного электрода, где должна начаться реакция. Реакция может начаться как при нахождении раствора в капилляре формовочного электрода, так и уже после начала расщепления струи в процессе электроформования, но чаще всего она начинается в капилляре, а заканчивается после начала процесса электроформования. Наиболее подходящими для данного процесса являются реакции со сравнительно долгим (по сравнению с самим процессом электроформования) периодом инициирования [63]. Кроме того, возможно получение нановолокон с функциональными группами, способными взаимодействовать между собой при определённых условиях (высокая влажность, термообработка и т.д.), и последующей сшивкой полимера в этих волокнах [64]. В настоящее время исследованы процессы получения нановолокон из фенолформальдегидных смол. При этом использовалась смесь растворов смол в соотношении 1:1 - 50%-ного (по массе) раствора новолачной смолы (молекулярная масса (ММ) 1300) в этаноле с 6,5%-ной(по массе) добавкой гексаметилентетрамина и 40%-ного раствора резольной смолы (ММ 9300) в этаноле. Полученные нановолокна были карбонизованы при 800°С в течение 2 часов. Карбонизованные нановолокна из фенолформальдегидных смол имели диаметр около 50 нм. Такие волокна могут быть применены в медицине, оборонной промышленности, для фильтрации, в оптике и электронике [65].

Разработаны сверхкомпактные установки для получения нановолокнистого слоя как на вертикальных, так и на горизонтальных поверхностях. При этом раствор полимера проносится потоком воздуха сквозь систему электродов, диспергируется, образуя множество нановолокон, и осаждается на поверхности, образуя покрытие [66].

С целью получения комбинированного покрытия из нановолокон и микроволокон разработана установка, сочетающая электроформование с

технологией “мелтблаун”, в которой формирование волокон происходит путём раздува расплавленного полимера (фильерно-раздувная технология) горячим воздухом непосредственно на раскладочный транспортёрный стол. Комбинируя процессы электроформования и фильерно-раздувной технологии, можно добиться минимизации недостатков каждого из этих процессов по отдельности: для электроформования это низкая производительность, а для фильерно-раздувного способа – достаточно большой диаметр волокон, измеряемый в микрометрах. При этом процессы электроформования и фильерно-раздувного формования нетканого материала идут один за другим и могут многократно повторяться, формируя на раскладочном транспортёрном столе нетканый материал, содержащий как микро-, так и нановолокна, что обуславливает как его прочность, так и высокие фильтрующие свойства [67].

Другим способом получения композиционного нановолокнистого материала является применение особого метода электроформования, при котором с двух сторон от двух формовочных электродов в сторону заземлённого противоэлектрода, выполненного в виде кольца, подаётся формовочный раствор полимера и раствор какого-либо вещества, не склонного к волокнообразованию. При этом из формовочного раствора полимера формируются нановолокна, которые осаждаются на противоэлектрод в виде кольца, застилая его центр. Раствор же вещества, не склонного к волокнообразованию, диспергируется под воздействием электростатического поля и осаждается на сформованные нановолокна. Для того, чтобы осаждение было наиболее эффективным, формовочные электроды, с которых осуществляется истечение растворов, имеют разную полярность. Этот способ также может быть применён для получения плотного слоя нетканого нановолокнистого материала. В этом случае оба формовочных электрода осуществляют подачу формовочного раствора полимера, либо формовочных растворов разных полимеров. За счёт противоположного знака остаточного заряда сформованных нановолокон образуется плотный нановолокнистый слой [68].

Нановолокнистый нетканый материал может применяться в качестве иммобилизирующей системы для твёрдых частиц катализаторов, используемых в различных химических реакциях. Частицы катализатора могут быть введены в нановолокнистый материал при его получении, что обеспечивает надёжную иммобилизацию частиц, включенных в структуру нановолокнистого нетканого материала и удерживаемых хаотично переплетёнными нановолокнами, и доступ химических веществ, реакцию которых требуется катализировать. При этом размер таких частиц может быть очень малым именно за счёт применения волокон, имеющих диаметр, измеряющийся всего лишь десятками нанометров [69]. При этом, если применяемый катализатор устойчив к высоким температурам, а полимер, из которого состоят нановолокна, подходит для получения углеродных волокон, можно провести высокотемпературную обработку полученной системы, что приведёт с частичному включению частиц катализатора в структуру волокон и позволит повысить хемостойкость волокон [70].

Разработан способ получения методом электроформования ориентированных пучков волокон из полиакрилонитрила, который может быть использован для создания углеродных высокомодульных волокнистых материалов, предназначенных для получения катализаторов с высокой активностью, селективностью и стабильностью, используемых в авиационной, атомной и других отраслях промышленности [71].

В работе [72] предложен способ получения углеродных волокон и слоистых структур, пригодных для использования в качестве носителей катализаторов и армирующих наполнителей для полимерных материалов, электроформованием с последующей карбонизацией фенолоформальдегидных олигомеров и олигомер-полимерных смесей.

Получение углеродных нановолокон, так же, как получение обычных углеродных волокон, как правило, проводят с применением добавок, способствующих протеканию процесса графитации. Помимо иммобилизующих систем для катализаторов, подобные углеродные нановолокна могут применяться

не только как носители иммобилизованных катализаторов, но и для адсорбции различных вредных веществ, в качестве материала электрода в суперконденсаторах, а также в топливных баках [73].

Качество полученного слоя нетканого нановолокнистого материала оценивается в первую очередь по его равномерности. Для того, чтобы достичь максимально равномерного распределения нановолокон при формовании, разработаны электроформовочные установки с формовочными электродами, которые осуществляют движение в процессе формования во всех трёх плоскостях [74].

В ЭФВ-процессе возможно управление морфологией получаемых нановолокон при формовании из эмульсии двух компонентов – водосодержащего или воды и раствора волокнообразующего полимера с более высоким коэффициентом испарения растворителя, чем у первого компонента. В зависимости от соотношения компонентов можно получить нановолокна, существенно отличающиеся по строению внешней поверхности и по внутренней пористости [75].

В электроформовании применяется и технология получения бикомпонентных нановолокон структуры “ядро-оболочка”. Полимеры, которые трудно или невозможно переработать в волокна по технологии электроформования, могут быть переработаны в нановолокна структуры “ядро-оболочка”, где оболочкой будет являться хорошо подвергающийся электроформованию раствор полимера. Формование идёт с применением коаксиально расположенных капилляров. По такой технологии возможно получение волокон с диаметром менее 100 нм. При этом в дальнейшем оболочка с таких волокон может быть удалена, что приведёт к снижению их диаметра. При удалении же ядра возможно получение полых нановолокон. Примером такого процесса может служить использование для ядра минерального масла, а для оболочки – раствора полимера. По окончании электроформования можно либо удалить ядро, получив полое полимерное нановолокно, либо прокаливанием удалить полимер и провести термодеструкцию масла ядра, получив керамическое

волокно [76, 77]. В случае электроформования по такому способу могут быть получены полые волокна с внутренним диаметром от 1 нм до 100 нм [78].

Прочностные свойства нановолокон, полученных из полимера с низкой степенью кристалличности, можно повысить за счёт ориентации макромолекул в процессе электроформования по оси нановолокна. В [79] описано применение в качестве наполнителя органически модифицированного монтмориллонита (слоистого водного силиката магния и алюминия), бис-2-гидроксиэтиламмоний монтмориллонита, в количестве от 0,5% до 10% по отношению к массе матрицы, а в качестве матрицы - полилактида. Полученные нановолокна представляют собой полимерный композиционный материал, в котором наполнителем служат силикатные наночастицы, а матрицей – полимер с низкой степенью кристалличности. При этом с повышением содержания наполнителя повышались модуль упругости и прочность волокон, а их удлинение снижалось.

Важной задачей повышения экономической эффективности процесса электроформования является улучшение и упрощение удаления растворителя из сформованных нановолокон. Удаление растворителя наиболее осложнено, если приходится использовать низколетучий растворитель с высокой температурой кипения. С целью облегчения удаления такого растворителя разработан способ электроформования нановолокон под высоким давлением. При этом формование осуществляется в камере высокого давления, содержащей пары углекислого газа, закиси азота или иных газов и легкокипящих жидкостей, которые имеют свойство поглощать низкокипящий растворитель, использованный при растворении полимера. При применении такого способа электроформования для растворения полимера могут использоваться нелетучие органические растворители. Расширение списка пригодных к использованию растворителей позволяет расширить и число полимеров, которые могут быть переработаны методом электроформования [80].

Фигурный слой нановолокнистого материала может быть получен при использовании противоэлектрода определённой формы, которой и будет определяться форма формуемого слоя. При этом формование может

осуществляться либо непосредственно на противоэлектроде, либо на подложке, размещённой между противоэлектродом и формовочным электродом. Такой приём очень удобен в применении, если необходимо получать небольшие по площади слои нановолокнистого материала определённой формы. В этом случае применяется формование на подложку, размещённую между противоэлектродами и осадительными электродами, которая передвигается, когда слой нановолокнистого материала достигает требуемой толщины [81]. Разработано также трёхмерное фигурное формование, которое применимо для изготовления одежды и обуви с уникальными свойствами. В этом случае изготавливается осадительный электрод требуемого размера и формы, со сложной конфигурацией поверхности (например, при изготовлении обуви он будет напоминать по форме эту обувь), а затем производится нанесение на него слоя нановолокон [82]. При применении осадительного электрода с углублениями на поверхности в виде канавок, параллельных друг другу, можно получить гофрированный нетканый нановолокнистый материал, высокоэффективный для применения в качестве фильтров и в медицине.

В настоящее время ведутся исследования возможности применения электроформования для переработки полимеров, которые по тем или иным причинам не были переработаны этим способом в волокна, либо требовали для такой переработки очень высоких энергетических и финансовых затрат, в частности, целлюлозы из её растворов в метилморфолиноксиде. В настоящее время электроформование целлюлозы со степенью полимеризации свыше 1000 осуществлено при комнатной температуре с использованием её раствора с концентрацией от 3 до 8% по массе в этилендиамине с добавкой роданида калия с концентрацией, составляющей от 10 до 75% от концентрации насыщения данного вещества в этилендиамине [83].

Получение волокон из диоксида титана осуществлено методом электроформования суспензии диоксида титана в растворе полимера, например поливинилацетата. Из полученных композиционных нановолокон поливинилацетат полностью удаляется в процессе высокотемпературной

термообработки при 450°. При последующей термообработке частицы диоксида титана спекаются, образуя монолитную структуру. Полученные волокна могут быть использованы для солнечных батарей, различных сенсоров и фотокатализаторов [84].

Для получения фиброиновых нановолокон используют водные растворы фиброина с концентрацией 10-30% с добавлением полиэтиленгликоля с ММ 8000-10000 (концентрация 25-50%) [85].

В работе [86] исследована возможность модификации нановолокон за счёт использования для электроформования смеси полимеров с требуемыми для получаемых нановолокон свойствами, например адгезивными, гидрофильными, эластомерными. Наиболее сложной задачей здесь является обеспечение совместимости растворов полимеров (которые могут быть растворены в разных растворителях) при смешении.

Наибольший интерес к нановолокнам проявляется в связи с возможностью их использования в качестве матриц и скаффолдов для выращивания различных тканей. К настоящему времени запатентован ряд технологий получения биозащитных покрытий, матриц и скаффолдов, служащих основой для выращивания тканей и кровеносных сосудов; кровоостанавливающих материалов и др.

В работе [87] установлены технологические параметры, обеспечивающие стабильный процесс электроформования волокон и нетканых материалов заданной структуры из растворов сополиметакрилатов Eudragit E и Eudragit RS, созданы новые волокнистые материалы для медицины (раневые покрытия, системы с контролируемым выделением лекарственных соединений) и защиты окружающей среды (сорбенты и биосорбенты).

Разработана технология получения мышечных имплантов из искусственной внеклеточной матрицы на основе нановолокон, полученных методом электроформования из поливинилацетата (ПВА), полиэтиленоксида, полимолочной кислоты или других биологически совместимых полимеров, и мышечных клеток, размещённых на этой матрице таким образом, что полученный

имплант структурно и функционально аналогичен мышечной ткани [88]. При этом возможно также размещение в матрице коллагеновых волокон, которые будут играть роль сухожилий. Коллагеновые волокна, как и волокна искусственной внеклеточной матрицы, имеют наноразмер и получаются по технологии электроформования. При этом они могут использоваться не только для формирования сухожилий, но и самостоятельно, в качестве материала внеклеточной матрицы [89]. Следует заметить, что гибкость коллагеновых нановолокон и многовариантность схем их получения позволяет использовать их не только в биотехнологии и медицине, но и при изготовлении искусственной кожи, пищевой упаковки, одежды и обуви [90].

Для упрочнения искусственной внеклеточной матрицы разработаны методы её получения из смеси нановолокон, в частности из нановолокон на основе ацетата целлюлозы и углеродных нановолокон. Это обеспечивает высокую пористость такой матрицы за счёт применения ацетата целлюлозы, которая приближается к пористости природной внеклеточной матрицы [91]. Другим путём улучшения прочности нановолокнистой матрицы является использование бикомпонентных нановолокон, состоящих из вспомогательного биокомпонента, отвечающего за биологическую совместимость, и полимера, который отвечает за прочность клеточной матрицы и придаёт формовочному раствору должные реологические свойства [92]. Такой подход необходим в случае получения внеклеточной матрицы для последующего изготовления кровеносных сосудов, для которых важна как достаточно высокая исходная прочность матрицы, так и её высокая биологическая совместимость [93]. Такие матрицы могут также быть использованы для защиты и восстановления повреждённых участков нервов и сосудов. Изготовление их обычно осуществляется с применением цилиндрического осадительного электрода, на который осаждаемые нановолокна наматываются слоями [94, 95].

Важным недостатком в этом случае является невозможность применения многих органических растворителей из-за их высокой токсичности и трудности полного удаления из сформованных нановолокон. Это может привести к

биологической несовместимости при имплантации такой системы в живой организм и, как следствие, к тромбозам и воспалениям. В настоящее время разработана ЭФВ-технология получения из водных растворов высоко биосовместимых бикомпонентных волокон на основе фиброина шёлка и полиэтиленоксида [96]. Матрицы из электросформованных нановолокон также используются в тканевой инженерии и клеточной терапии для направленной доставки клеток. В этом случае недостаточно биологической совместимости нановолокон, они должны быть ещё и биоразлагаемыми или биопроницаемыми. Для получения нановолокон, используемых в системах направленной доставки клеток, применяются полимолочная кислота, сополимер молочной и гликолевой кислот, а также смесей этих кислот с лактидами [97]. Другой вариант биоразлагаемой и биологически совместимой внеклеточной матрицы представляет собой нановолокна, полученные из смеси сополимера молочной и гликолевой кислот, с желатином (денатурированным коллагеном) и эластином (эластичным фибриллярным белком), что придаёт такой матрице повышенную эластичность [98] .

Матрицы, применяемые для выращивания тканей в тканевой инженерии, могут иметь сложную пространственную структуру. В этом случае их называют преформами и получают по методике, основанной на использовании осадительных электродов определённой формы. В настоящее время разработана методика выращивания мышечной ткани трёхмембранных сердечных клапанов, а также крупных (в первую очередь артериальных) кровеносных сосудов, имеющих разветвления, с использованием таких преформ [99, 100].

Ведутся также исследования по возможности применения внеклеточных нановолоконных матриц для выращивания сложных тканевых конструкций, способных к скоординированному движению. Так, разработана технология получения искусственных пальцев с использованием комбинации различных внеклеточных матриц, которые предназначены для выращивания костной ткани, хрящей и мышечной ткани [101].

Использование наноразмерных полимерных волокон возможно также и для доставки лекарств. Известно, что при пероральном приёме лекарств пациенты вынуждены принимать гораздо большее, чем требуется, их количество. Это связано с тем, что большинство лекарств равномерно распределяются по организму и зачастую быстро выводятся из него, либо недостаточно быстро усваиваются и поступают в кровь, что снижает эффективность их действия и может иметь нежелательные побочные эффекты, вызванные воздействием больших доз лекарственных препаратов на здоровые органы. Основываясь на этих предпосылках, исследователи с недавних пор сосредоточились на изучении возможности применения нановолоконных материалов, содержащих наноразмерные частицы лекарств, вместо привычных капсул. При этом можно добиться либо постепенного и долгого высвобождения лекарственного средства, либо залпового его высвобождения, в зависимости от конкретной задачи. Такие нановолоконные материалы получают путём переработки композиций, содержащих фармацевтически приемлемый полимер и лекарственное вещество [102]. Помимо перорального их применения возможно и наружное применение в виде повязок, накладывающихся на раны или на открытые участки кожи для их защиты от возможного негативного воздействия окружающей среды с одновременной непрерывной лекарственной терапией за счёт наночастиц лекарственного вещества [103, 104].

В работе [105] разработаны технологические основы бесфильерного электроформования хитозансодержащих нановолокнистых материалов из смешанных растворов хитозана и поливинилового спирта (ПВС) в 30%-ной уксусной кислоте, содержащей этанол, определены оптимальные условия термообработки нановолокнистых материалов из смесей хитозана и ПВС с целью перевода их в водонерастворимое состояние и установлено отсутствие их цитотоксичности, что обеспечивает возможность использования материалов в сорбционных процессах, клеточной инженерии и для лечения поражений кожи.

Широко используется подход, основанный на размещении наноразмерных частиц лекарственного средства в нетканом материале из нановолокон при

стентировании (установке специальных металлических или пластиковых конструкций, имеющих форму цилиндрического каркаса, в просвет полых органов (артерий, пищевода, кишечника и т.п.), что обеспечивает расширение их участка, суженного каким-либо патологическим процессом). Стенты покрываются несколькими слоями нановолокон, содержащих частицы лекарственного вещества, в результате чего обеспечивается длительное его выделение [106]. Такая же технология при необходимости может быть применена и в отношении различных имплантатов. Различие состоит в том, что стенты всегда представляют собой тела вращения и при получении нановолокнистого покрытия на них они вращаются, наматывая на себя нановолокна, а при получении покрытия на имплантате сложной формы предпочтительнее осуществлять движение формовочного капилляра относительно неподвижного имплантата [107].

Покрытие из нановолокон используется также и в биотехнологии для предотвращения заражения семян грибком либо смешения культур различных грибов. Для этого семена после предварительной бактерицидной обработки (и, если это необходимо, заражения определённой культурой мицелия) покрываются со всех сторон плотным слоем нановолокнистого материала в стерильных условиях [108].

Одной из сфер применения нановолокон является электротехника. В работах, относящихся к этой области описаны технологии получения межэлектродных сепараторов в химических источниках тока, электропроводящих нановолокон, сверхчувствительных датчиков, нановолокон, чувствительных к электромагнитному излучению и др.

В настоящее время разработан целый ряд полупроницаемых межэлектродных сепараторов для химических источников тока и аккумуляторов высокой энергии. Эти сепараторы на основе нановолокон призваны заменить традиционные плёночные сепараторы, имеющие сравнительно низкую пористость и, как следствие, повышающие электросопротивление источника тока. При изготовлении плёночных сепараторов также сложно добиться малого размера пор.

Наиболее близким по технической сущности и результату является способ получения для сепараторов химических источников тока ультратонкого полисульфонового волокна с диаметром пор не более 6 мкм и поверхностной плотностью 26-39 г/м^2. Сепараторы из нановолокон, полученных электроформованием, изготавливаются с помощью прессования с последующей обработкой поверхностно-активным веществом. Использование полученных сепарационных материалов в щелочных аккумуляторах обеспечивает до 1000 циклов «заряд-разряд» до замыкания. Электросопротивление таких аккумуляторов в 2,5 раза ниже, чем у изготовленных с использованием плёночных сепараторов [109].

Электропроводящие нановолокна могут быть изготовлены по нескольким принципам: либо используя специфические “электронные” полимеры, приобретающие полупроводниковые свойства при легировании определёнными добавками, либо при нанесении паров металла на обычные нановолокона (полученные по такой технологии электропроводящие нановолокна обычно называют “нанопроводами”), либо при использовании углеродных нановолокон. В настоящее время разработана технология изготовления электропроводящих нановолокон из смеси полианилина и полиэтиленоксида с добавкой камфорсульфоновой кислоты. При этом содержание полиэтиленоксида должно быть не ниже 2% для того, чтобы вязкость и поверхностное натяжение формовочного раствора оказались достаточными для проведения процесса получения нановолокон электроформованием [110]. Разработана также технология получения углеродных электропроводящих волокон со свойствами автоэмиссионного катода из формовочного раствора, содержащго углеродные нанотрубки, и полимера, который подходит для переработки в углеродное волокно. После электроформования на вращающийся цилиндрический осадительный электрод, термостабилизации и карбонизации получают углеродные электропроводящие волокна, которые могут быть использованы в качестве автоэмиссионных катодов в просвечивающих электронных микроскопах [111].

На основе нановолокон получены также датчики высокой чувствительности и стабильности. Их высокая чувствительность обусловлена большой удельной поверхностью контакта с окружающей средой за счёт применения в них нановолокон. Так, разработан сверхчувствительный металлооксидный датчик газов, который представляет собой металлооксидные нановолокна, осаждённые на несколько электродов и меняющие своё сопротивление при поглощении различных газов. Металлооксидные нановолокна получаются путём формования смеси нанодисперсных частиц оксида металла и волокнообразующего полимера с последующей термообработкой, приводящей к полному разложению полимера. Получающиеся при этом металлооксидные нановолокна имеют большое количество мезопор размерами до 50 нм, наличие которых обусловлено неплотным прилеганием частиц оксида металла друг к другу. При этом промежутки между отдельными нановолокнами можно рассматривать как макропоры. Всё это позволяет получить компактный газовый датчик с максимально большой удельной поверхностью. Использование разных оксидов металлов позволяет определить наличие в атмосфере различных газов, возможно изготовление комбинированного датчика [112, 113]. По схожей технологии разработан светочувствительный элемент на основе нановолокон из диоксида титана, осаждённых на полупроводниковый электрод. Необходимым условием в данном случае является ориентированное расположение волокон относительно друг друга. Такой элемент по-разному реагирует на световое излучение различных областей спектра, т.е. позволяет различать цвета [114].

Нановолокна, чувствительные к электромагнитному излучению, представляют собой полимерные композиты, в которых наполнителем являются частицы магнетита (магнитный железняк, Fe_3O_4) диаметром до 7,5 нм, а матрицей – волокнообразующий полимер, в частности, полиэтиленоксид или ПВА. Полученные нановолокна могут быть использованы в магнитных фильтрах, устройствах хранения информации, для экранирования [111].

Патенты и работы, относящиеся к получению фильтрующих материалов, затрагивают в основном фильтры для воздушных смесей, так как, во-первых,

невысокая прочность нановолокнистых материалов не позволяет достаточно эффективно (с высокой производительностью) использовать их для фильтрования жидкостей, а во-вторых, наиболее тонкая очистка обычно требуется для воздушных смесей.

Область фильтрования является одной из старейших областей применения нановолокнистых материалов, полученных электроформованием. В первую очередь нетканые нановолокнистые материалы начали использоваться для фильтрования в средствах индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) - в противогазах и респираторах. В настоящее время известно множество фильтрующих материалов на основе нановолокон, пригодных для применения в СИЗОД [115, 116]. Разработаны также различные конструкции самих средств защиты, причём разработки в этой области в последнее время несут не оборонный характер, а направлены на изготовление дешёвых и эффективных СИЗОД для использования в промышленности и быту. Например, предложены простейшие по конструкции респираторы одноразового использования, которые очень эффективны, с одной стороны, и обладают низкой стоимостью, с другой [117].

Нановолокнистые материалы используются также для высокоэффективной очистки газов в промышленности, когда требуется уловить мельчайшие частицы вредных или ценных примесей из газовоздушных смесей.

Разработана технология [118] получения методом электроформования волокнистого фильтрующего материала, обладающего комплексом свойств, превосходящим известные зарубежные аналоги, на основе предложенной смеси фторполимеров с фторэластомерами.

Высокоэффективная очистка газов нужна также и для современных двигателей внутреннего сгорания – попадание мельчайших твёрдых частиц в двигатель при заборе воздуха для его работы существенно сокращает срок его службы. При этом для повышения эффективности работы фильтра и его производительности нановолокнистый нетканый материал может быть гофрирован, а также могут применяться металлические сетки различной конфигурации (в том числе интегрированные в массив нановолокон за счёт

использования такой сетки в качестве осадительного электрода при электроформовании) для придания ему более стабильного положения при работе фильтра [119 - 121].

В работе [122] разработаны составы растворов полисульфона и полидифениленфталида и определены оптимальные параметры процесса, обеспечивающие получение волокон требуемого диаметра и нетканого материала с заданной микроструктурой методом электроформования, установлена целесообразность применения полидифениленфталидных нановолокон для создания теплостойкого высокоэффективного фильтрующего материала.

Электроформование является уникальной техникой для получения ультратонких волокон и придания достаточной для достижения супергидрофобности шероховатости поверхности [17, 123-127]. Электроформование гидрофобного материала позволяет добиться супергидрофобности за один шаг. Бóльшая супергидрофобность с КУС выше 175° может быть достигнута путём применения тонкого слоя конформного покрытия фторсодержащего полимера на электросформованных материалах с помощью инициированного химического осаждения паров [124]. В работе [128] показано, что электроформованием и распылением раствора полистирола можно получить супергидрофобную плёнку, состоящую из микрочастиц и нановолокон.

В случае использования гидрофобного полимера метод электроформования позволяет получить материал с ярко выраженным лотос-эффектом [129].

1.2.1 Типы электроформования, их преимущества и недостатки

В настоящее время применяются две основных схемы процесса электроформования: капиллярная и бескапиллярная. На рисунке 5 изображена типичная для процессов капиллярного электроформования схема установки, на которой условно выделены три характерные зоны, соответствующие основным стадиям.

Прототипом метода электроформования является метод электрогидродинамического распыления жидкостей (ЭРЖ-процесс). Технологические операции, указанные на рисунке 5 слева, относятся к ЭРЖ-процессу, а справа – к ЭФВ-процессу.

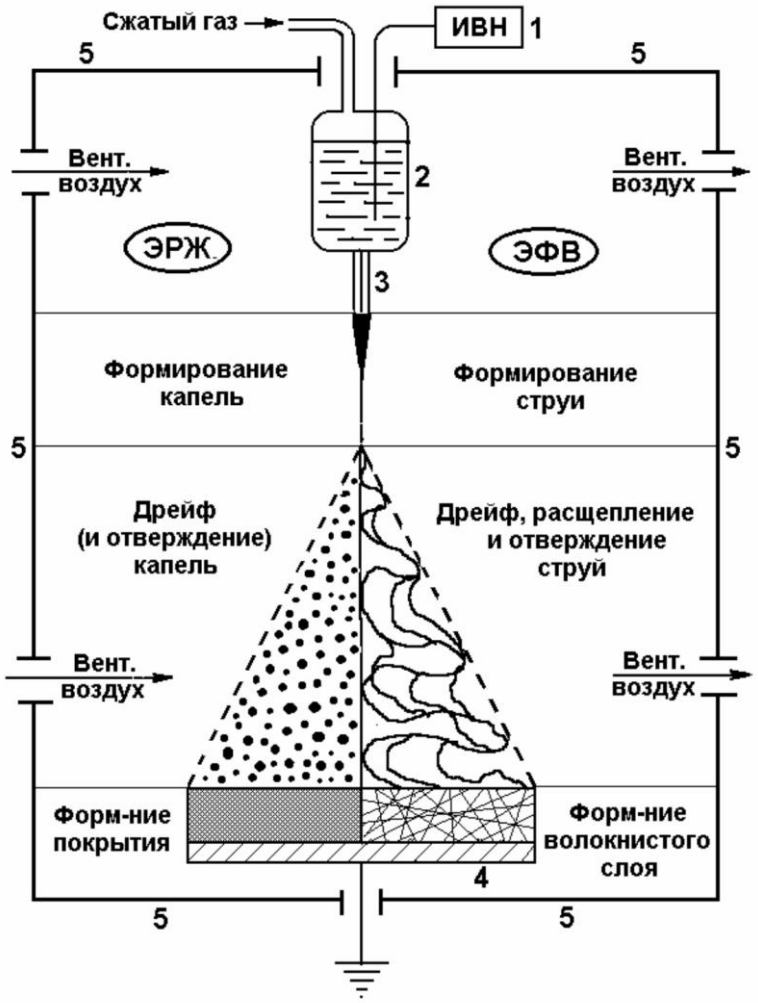


Рисунок 5 - Схема капиллярной установки для осуществления процессов электроформования и электрораспыления: 1 – источник высокого напряжения; 2 – ёмкость с рабочей жидкостью; 3 – сопло; 4 – осадительный электрод; 5 – защитная камера [55].

К формовочному полимерному раствору через помещённый в него металлический электрод от источника 1 подведено регулируемое постоянное отрицательное высокое электрическое напряжение. Из ёмкости 2 под действием собственного веса, избыточного давления газа или насосом формовочный раствор

подаётся с заданным расходом через капиллярный инжектор 3 в межэлектродное пространство.

На первой стадии ЭФВ-процесса под действием, главным образом, сил отталкивания натекающих в формовочный раствор одноимённых электрических зарядов, из него образуется единичная материнская непрерывная ускоряющаяся и утончающаяся униполярно заряженная струя. На этой стадии ЭФВ-процесса ось струи направлена вдоль силовых линий внешнего электрического поля. При истечении в ещё более интенсивных полях становятся существенными неустойчивости жидкого мениска на торцевом срезе капилляра. Капиллярные возмущения поверхности мениска могут приводить к одновременной эмиссии нескольких струй из капилляра. Экспериментально наблюдалась эмиссия до 14 струй одновременно [56, 130].

Вторая стадия ЭФВ-процесса включает несколько одновременно протекающих процессов. Под действием моментов гидродинамических сил сопротивления среды, возникающих при отклонениях оси струи от флуктуирующего во времени и пространстве направления внешнего электромагнитного поля, струя разворачивается поперёк его силовых линий. Одновременно под воздействием сил отталкивания собственных одноимённых зарядов она многократно локально и последовательно расщепляется по длине каждый раз на пары дочерних жидких нитей, до тех пор, пока нарастающее капиллярное давление на их поверхности не уравновесит электрическое или нити не затвердеют в результате испарения растворителя. Образовавшееся таким образом и подторможенное воздушной средой облако постепенно твердеющих нитей дрейфует к противоположному заземлённому осадительному электроду 4 и образует на нём конечный продукт - полимерный волокнистый нетканый материал. Его формирование - заключительная стадия ЭФВ-процесса, которая включает плотную укладку униполярно заряженных волокон друг на друга осями параллельно поверхности осадительного электрода под случайными друг к другу углами. Одновременно между электродом и волокнами происходит множество случайных по времени и месту локальных искровых разрядов, замыкающих

электрическую цепь ЭФВ-процесса. Для удаления испаряющегося из жидких нитей растворителя и обеспечения безопасных условий работы электроды изолируются от остальных частей установки, а сам процесс ЭФВ осуществляется в непрерывно вентилируемой камере 5 [56].

Установка для бескапиллярного формования (рисунок 6) также состоит из изолированной от электродов непрерывно вентилируемой камеры, внутри которой находятся вращающийся в горизонтальной плоскости формовочный электрод, частично погружённый в раствор полимера, и осадительный электрод.

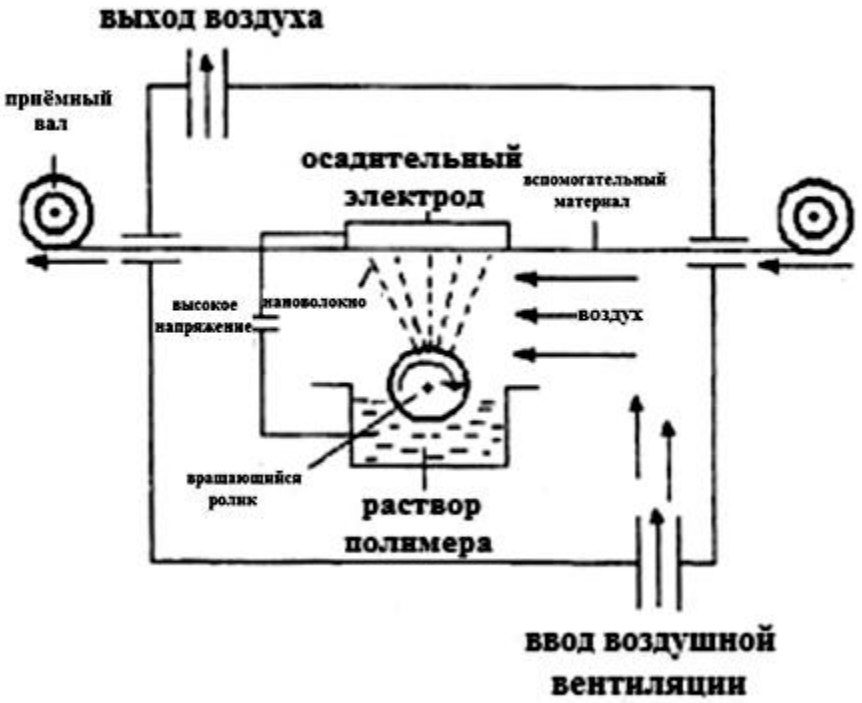


Рисунок 6 - Схема бескапиллярной установки для осуществления процесса электроформования.

Формовочный электрод представляет собой цилиндрическое тело с гладкой либо рельефной поверхностью, также он может состоять из струн, натянутых на каркас. Источник высокого напряжения подключён к раствору. Осадительный электрод, как правило, заземлён. Формовочный электрод при вращении оказывается покрытым слоем полимерного раствора, который постоянно обновляется благодаря вращению. Множество конических образований, так называемых конусов Тейлора, постоянно возникает на его поверхности, образуя

струи, при расщеплении и отверждении которых образуются нановолокна, которые затем дрейфуют под воздействием электрического поля к осадительному электроду и укладываются плотным слоем.

Следует отметить, что, в отличие от капиллярного электроформования, осадительный электрод в установках бескапиллярного электроформования всегда расположен над формовочным электродом, так как при другом расположении трудно добиться простоты конструкции, которая обеспечила бы равномерное смачивание формовочного электрода полимерным раствором. Как правило, лист вспомогательного тканого или нетканого материала протягивается над осадительным электродом, покрываясь слоем нановолокон, вследствие чего процесс электроформования может осуществляться непрерывно. В отличие от капиллярного электроформования, пригодность к переработке конкретного формовочного раствора и производительность установки бескапиллярного электроформования сильно зависят от способности раствора полимера образовывать относительно устойчивые струи [131, 132]. Отмечено, что на производительность данного способа электроформования влияет число конусов Тейлора на поверхности формовочного электрода, зависящее от средней продолжительности их существования, на которую оказывает влияние стабильность струй [133].

Технология бескапиллярного электроформования является более применимой для промышленного получения нановолокон, так как позволяет добиться высокой производительности при достаточно простом конструктивном исполнении. В настоящее время технология бескапиллярного электроформования, запатентованная компанией Elmarco (Чехия) и известная под торговой маркой Nanospider™, успешно реализована в промышленном масштабе [134, 135].

Преимущество волокнистых материалов, получаемых по технологии Nanospider™, заключается в узком распределении диаметра волокон. Это обеспечивает производство изделий с заданными воспроизводимыми свойствами [136].

1.2.2 Влияние параметров на процесс электроформования и свойства получаемых материалов

Возможность осуществления и результат ЭФВ-процесса определяется целевым выбором сырья, составом и свойствами формовочного раствора, другими задаваемыми условиями и аппаратурными характеристиками и зависящими от всех них технологическими режимами. Наиболее значимые факторы, влияющие на конечный результат процесса электроформования и характеристики получаемых волокон можно разбить на 3 группы:

1) Свойства полимерного раствора или расплава. Наибольшее влияние на процесс электроформования волокон оказывают молекулярная масса полимера, поверхностное натяжение, вязкость, концентрация формовочного раствора, его электропроводность, диэлектрическая константа растворителя, его летучесть и термодинамические свойства.

2) Технологические параметры процесса электроформования. Эта группа параметров оказывает менее выраженное влияние, чем первая. К ним относят несколько факторов, оказывающих влияние на струю формуемого полимера: напряжённость поля, температура раствора или расплава, тип осадительного электрода (коллектора), и, наконец, расстояние между формовочным электродом и коллектором.

3) Параметры окружающей среды: влажность, тип атмосферы. Влияние этой группы параметров на процесс электроформования изучено менее всего.

Устойчивость процесса электроформования и отсутствие дефектов – утолщений в виде бусинок могут быть обеспечены формированием структуры раствора, в котором имеет место перекрывание молекулярных клубков, что, в свою очередь, обусловлено молекулярной массой полимера и вязкостью его раствора в конкретном растворителе [137 - 139]. При недостаточной вязкости (которая зависит как от концентрации полимера в растворе, так и от его молекулярной массы и сродства используемого растворителя к полимеру) вместо ЭФВ-процесса имеет место распыление полимерного раствора (ЭРЖ-процесс)

[140]. При высокой вязкости снижается производительность процесса, кроме того в случае бескапиллярного электроформования это может привести к слишком низкой скорости образования конусов Тейлора на формовочном электроде, вследствие чего они не успеют образовать волокна до того, как та часть ролика, на которой они находятся, погрузится в формовочный раствор.

Поскольку реологические свойства растворов являются характеристикой, специфичной для каждой системы «полимер-растворитель», интервал соответствующих характеристик является достаточно значительным. Так, при электроформовании растворов полимеров Eudragit RS и Eudragit E в смеси растворителей этанол-хлороформ (60:40) область подходящих для процесса концентраций – 15-30% масс. [87], а при электроформовании раствора эквимассовой смеси хитозана с поливиниловым спиртом в 30%-ной уксусной кислоте с добавкой 20% масс. этанола, область концентраций 3-6% масс. [105]. На рисунке 7 приведена иллюстрация образования дефектов в виде бусинок на примере раствора поликапролактона.

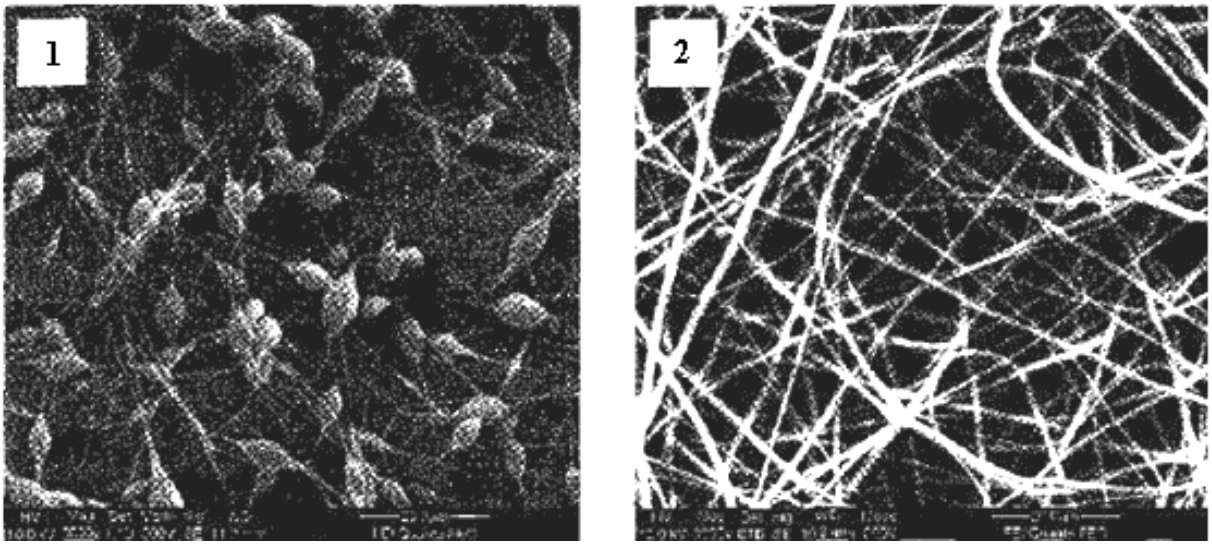


Рисунок 7 – Поликапролактоновые волокна, полученные электроформованием: 1 – бусинки на волокнах при концентрации полимера 0,1 г/мл; 2 – гладкие волокна при концентрации полимера 0,12 г/мл [141].

Другой эффект, вызываемый повышением концентрации, связан с уменьшением зоны осаждения получаемых полимерных волокон, так как с повышением концентрации (и, соответственно, вязкости), удлиняется путь маточной струи перед началом её распада на дочерние [139], что приводит из-за меньшего количества расщеплений к увеличению диаметра конечных волокон.

Для любого полимерного раствора есть определённое значение концентрации, называемое точкой кроссовера, при переходе через которое в полимерном растворе формируется непрерывная, способная передавать усилие пространственная структура, или так называемая флуктуационная сетка зацеплений, и происходит переход из режима разбавленных в режим умеренно-концентрированных растворов, сопровождающийся изменением как динамических (вязкость, коэффициент диффузии и т.п.), так и термодинамических свойств раствора (энергия активации вязкого течения) [142].

С точки зрения ЭФВ-технологии, непрерывная, способная передавать усилие сетка зацеплений, обеспечивает возможность при деформации раствора первичной струи под воздействием напряжения сохранить её целостность, тем самым обеспечив непрерывность и стабильность процесса её формирования [143]. Поэтому для электроформования следует использовать растворы с концентрацией выше точки кроссовера, так как это гарантирует проведение ЭФВ-процесса (а не электрораспыления) и его стабильность.

Для инициирования процесса электроформования необходимо, чтобы было преодолено поверхностное натяжение раствора полимера. Деформация формовочного раствора под воздействием электростатического поля приводит к росту свободной поверхности. Поэтому величина коэффициента поверхностного натяжения определяет затраты подводимой к процессу электрической энергии. Чем ниже коэффициент поверхностного натяжения раствора, тем устойчивее жидкая струя, и легче избежать возникновения разряда между формовочным и осадительным электродами. Приемлемой с этой точки зрения считается величина коэффициента поверхностного натяжения ниже 0,05 Н/м. Величина

поверхностного натяжения у полимерных растворов, как правило, мало отличается от такового для соответствующих чистых растворителей [55].

По пути к электроду-коллектору поверхностное натяжение может вызвать формирование бусинок на струе. Для получения гладких нановолокон можно добавлять в формовочный раствор растворитель, который имеет низкое поверхностное натяжение, например этанол [139], или поверхностное-активное вещество, даже если оно нерастворимо [144].

Поскольку процесс электроформования основан на вытягивании струи под действием электрического поля, существенную роль играет электропроводность формовочного раствора. Применение растворителей с высокой электропроводностью (10^{-4} – 10^{-2} См/м) позволяет получить гладкие волокна, при невысокой электропроводности раствора (как правило, 10^{-6} См/м и менее) происходит неполное вытягивание струи и образование бусинок на волокнах [145]. Процесс электроформования не может быть осуществлён при использовании растворителей с нулевой электропроводностью [146]. Электропроводность формовочных растворов можно изменять двумя способами - добавками ионогенных веществ, в случае если полимер и растворитель достаточно чистые, либо очисткой полимера и растворителя, если они сильно загрязнены ионогенными веществами [147]. Показано, что ионы меньшего размера позволяют сильнее растянуть струю формовочного раствора, что приведёт к уменьшению диаметра получаемых волокон [148], но это уменьшение имеет предел – чем сильнее будет растягиваться струя, тем больше её растяжению будет противодействовать вязкоупругие свойства струи [149].

Повышение электропроводности формовочных растворов за счёт добавления электролитов, например бензилтриалкиламмонийхлорида, позволяет снизить величины напряжения, используемые при электроформовании [150], и получить более упорядоченные волокна прямой формы [149]. Следует отметить, что добавление электролитов в случае бескапиллярного электроформования может иметь негативный эффект. Это вызвано ослаблением межмолекулярного взаимодействия в растворе, вызванного присутствием соли [131].

Другим путём повышения электропроводности формовочного раствора является изменение его pH, например, изменение степени омыления (гидролиза) ацетата целлюлозы, используемого для электроформования. Так, при pH>7 из формовочных растворов ацетата целлюлозы можно получить волокна гораздо меньших диаметров, чем при нейтральном значении pH (pH=7) [150]. Это объясняется тем, что возросшая концентрация OH^- - ионов оказывают сильное влияние на проводимость и растягивание струи.

Взаимодействие между реагентом, добавленным для повышения электропроводности, и компонентами исходного раствора может оказать существенное влияние на конечный продукт электроформования. При снижении pH формовочного раствора ацетата целлюлозы с нейтрального (pH=7) до pH<7 диаметр формуемых волокон несколько увеличивается, несмотря на повышение электропроводности раствора [150]. В некоторых случаях добавление того или иного электролита может вызвать повышение вязкости формовочного раствора, которое, несмотря на увеличение электростатического притяжения за счёт улучшения проводимости, вызовет столь резкое увеличение вязкоупругих свойств струи, что это приведёт к увеличению диаметра формуемых волокон [139].

Существенное влияние на процесс электроформования оказывает диэлектрическая константа растворителя. Применение этанола вместо хлороформа (диэлектрическая константа 24 и 4,8 сответственно) позволяет получить волокна из полиэтиленоксида меньшего диаметра и без бусинок [151]. Растворители с высокой диэлектрической константой оказывают влияние также и на взаимное отталкивание струй формовочного раствора, увеличивая площадь осаждения волокон на коллекторе. Это может также облегчить получение волокон меньшего диаметра за счёт увеличения пути струй [152]. Такие растворители как N,N-диметилформамид (ДМФА) могут добавляться в формовочные растворы для улучшения их диэлектрических свойств и, соответственно, улучшения свойств сформованного волокна [153].

Однако добавление в формовочный раствор растворителя с более высокой диэлектрической константой может вызвать ухудшение свойств раствора в

результате изменения взаимодействия молекул полимера с исходным растворителем. Так, при добавлении ДМФА в раствор полистирола в толуоле на волокнах образуются бусинки [154].

Летучесть растворителя

Как известно, образование волокон из струек формовочного раствора при электроформовании происходит после испарения из них растворителя. Идеально, если растворитель полностью улетучивается из волокон до того, как они осядут на коллектор. Несоблюдение этого условия (например, при использовании низколетучего растворителя) может привести к слипанию осаждённых волокон между собой в трёхмерную сетчатую структуру [152]. В то же время, использование высоколетучего растворителя может привести к засыханию формовочного электрода, увеличить диаметр формуемых волокон [137].

Опыт показывает, что наиболее удобным является диапазон температур кипения от 50 до 120 °С и давлении насыщенного пара от 2 до 20 кПа. При таких свойствах формовочного раствора отверждение жидкой струи начинается на расстоянии от конуса Тейлора не менее 3 см и заканчивается не далее 30 см, то есть в пределах второй стадии ЭФВ-процесса, где струя уже успела развернуться поперек направлению внешнего электрического поля, но ещё не достигла осадительного электрода. При меньших значениях температур кипения или больших упругостях насыщенного пара отверждение струи начинается уже на первой стадии ЭФВ-процесса, она не успевает сформироваться, и возможно даже подсыхание раствора на срезе капилляра установки капиллярного электроформования. В противоположном случае осадительного электрода достигают недосохшие волокна, вследствие чего ухудшается микроструктура волокнистого слоя [55].

Напряжённость поля, расход и электрический ток

Объёмный расход формовочного раствора, определяющий производительность процесса ЭФВ, в случае капиллярного электроформования

можно менять в значительных пределах. Нижний предел ограничен, главным образом, требованием стабильности дозирования через тонкий капилляр, а верхний - временем отверждения волокон, то есть скоростью испарения растворителя и расстоянием между электродами. Освоенный на практике диапазон объёмного расхода для капиллярных установок составляет 0,03-1 $см^3$/мин на один капилляр (в некоторых конструкциях инжекторов формовочного раствора объёмный расход достигает 100 $см^3$/мин) [147]. Для бескапиллярной схемы электроформования, где не используется дозирование формовочного раствора, объёмный расход невозможно установить произвольно – он зависит от свойств формовочного раствора и параметров процесса электроформования.

Электрическое напряжение на инжектирующем капилляре регулировать просто, но его нельзя выбирать и изменять в процессе ЭФВ произвольно. Дело в том, что для любого, не слишком большого объёмного расхода формовочного раствора, существует довольно узкий диапазон значений этого напряжения, только внутри которого формируемая на первой стадии процесса жидкая струя сохраняет свою стационарность. Нижний уровень и ширина этого диапазона зависят от коэффициента поверхностного натяжения, электропроводности, объёмного расхода раствора, расстояния между электродами и их конфигурации. Например, для установки с единичным капилляром и межэлектродным расстоянием 30 см при объёмном расходе, электропроводности и коэффициенте поверхностного натяжения раствора соответственно 0,3 $см^3$/мин, 10^{-4} См/см и 0,03 Н/м стационарная струя существует в диапазоне напряжений на сопле от 22 до 28 кВ. Для других комбинаций этих задаваемых параметров и свойств раствора нижний уровень диапазона напряжений, обеспечивающего стационарность струи, может оказаться в несколько раз больше, а относительная ширина его может изменяться от 5 до 40% от нижнего уровня. Так, на промышленных установках с множеством дозирующих сопел нижний уровень этого диапазона напряжений достигает 80-120 кВ [55]. В случае бескапиллярного электроформования, напряжение может регулироваться в более широком диапазоне, ограниченном в

верхней части техническими возможностями установки бескапиллярного электроформования и вероятностью возникновения искровых разрядов, а в нижней – минимально необходимым напряжением для образования конусов Тейлора и осаждения требуемого количества волокон на подложку [145].

Для получения тонких струй следует использовать высокие напряжённости электрического поля. Следует отметить, что увеличение напряжения при электроформовании имеет как положительный, так и отрицательный эффект. С одной стороны, происходит более сильное растяжение струи полимера, что позволяет получить волокна меньшего диаметра. С другой стороны, уменьшается время испарения растворителя из струи и время её осаждения. Таким образом, требуемое напряжение для формования конкретного волокна из конкретного раствора или расплава должно подбираться экспериментально [30, 130].

Высокие напряжения оказывают существенное влияние на формирование бусинок на волокнах. С увеличением напряжения, бусинки приобретают всё более ярко выраженную форму, изменяясь от веретенообразного до шарообразного вида [148]. Это связано с повышением нестабильности струи при исчезновении конуса Тейлора, выступающего из формовочного электрода. При этом при дальнейшем увеличении напряжения увеличивается количество бусинок, и они могут в итоге слиться в волокна большего диаметра, как показано на рисунке 8.

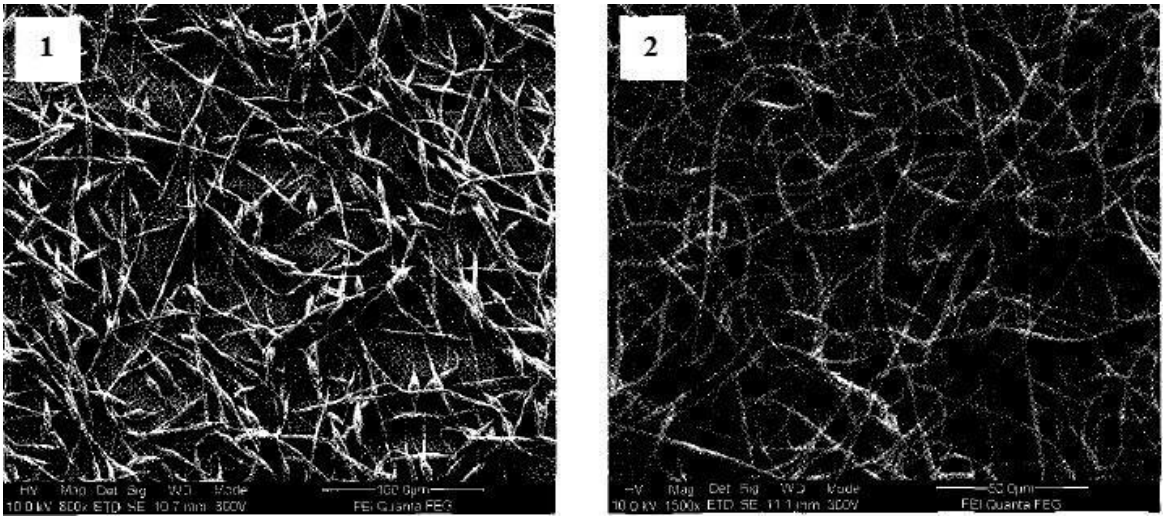


Рисунок 8 – Утолщение волокон из поликапролактона за счёт слияния бусинок при повышении напряжения: 1 – напряжение 6кВ; 2 – напряжение 22 кВ [141].

Высокое напряжение оказывает влияние также и на кристалличность получающегося волокна. Электростатическое поле упорядочивает полимерные макромолекулы при формовании, что приводит к повышению степени кристалличности готового волокна. Увеличение напряжения приводит к ускорению осаждения волокон на коллектор, а так как ориентация макромолекул требует определённого времени, уменьшение времени осаждения может негативно сказаться на степени кристалличности волокон. Таким образом, кристалличность получаемых волокон можно повысить с помощью увеличения напряжения только при условии, что у волокон будет достаточно времени на ориентацию макромолекул во время осаждения [30].

Электрический ток также относится к зависимым технологическим параметрам процесса ЭФВ. Его вообще нельзя установить и изменить произвольно. Он есть следствие всех выше перечисленных параметров и свойств. Однако контроль его необходим по целому ряду причин. Во-первых, он входит в энергетический баланс процесса. Во-вторых, его отношение к объёмному расходу формовочного раствора есть мера объёмной плотности электрического заряда в первичной струе, а, следовательно, и её способности к расщеплению. В-третьих, его плотность на осадительном электроде влияет на формирование волокнистого слоя, а, следовательно, на остаточный заряд и фильтрующие свойства последнего. И, наконец, он включает в себя все паразитные токи газовых разрядов (искрения) и утечек через изоляцию и тем самым свидетельствует о состоянии оборудования. Величина тока нормального процесса ЭФВ зависит линейно от объёмного расхода раствора, но гораздо сильнее - от напряжения на электродах [147].

Температура

Температура формовочного раствора оказывает двойственное влияние: с одной стороны, при её повышении снижается вязкость раствора, с другой – повышается скорость испарения растворителя. С увеличением температуры повышается мобильность макромолекул в растворе, что позволяет электростатическим силам сильнее растягивать его струйки. Так, при

электроформовании полиуретана повышение температуры позволяет получить волокна, более равномерные по диаметру [155]. Это может быть связано с понижением вязкости раствора и повышением растворимости полимера в растворителе, что позволяет добиться большего растяжения струек раствора и уменьшения их диаметра [139].

Влажность

Влажность воздушной среды, в которой проводится электроформование, может повлиять на ход его процесса. При высокой влажности вода может конденсироваться на поверхности формуемых волокон, что может привести к изменению конечных свойств волокон, особенно формуемых из растворов в летучих растворителях [137; 156]. Кроме того, высокая влажность воздуха в формовочной камере может ограничить область варьирования напряжения на электродах и межэлектродного расстояния, т.к. чем выше влажность, тем больше вероятность возникновения искровых разрядов между электродами.

Эксперименты, проведённые с растворами полисульфона в тетрагидрофуране показали, что при влажности ниже 50% волокна получаются практически гладкими. Увеличение же влажности при электроформовании вызовет появление круглых пор на поверхности волокон, которые с увеличением влажности будут увеличиваться в размерах, пока не сольются в большие бесформенные структуры [156], как это показано на рисунке 9.

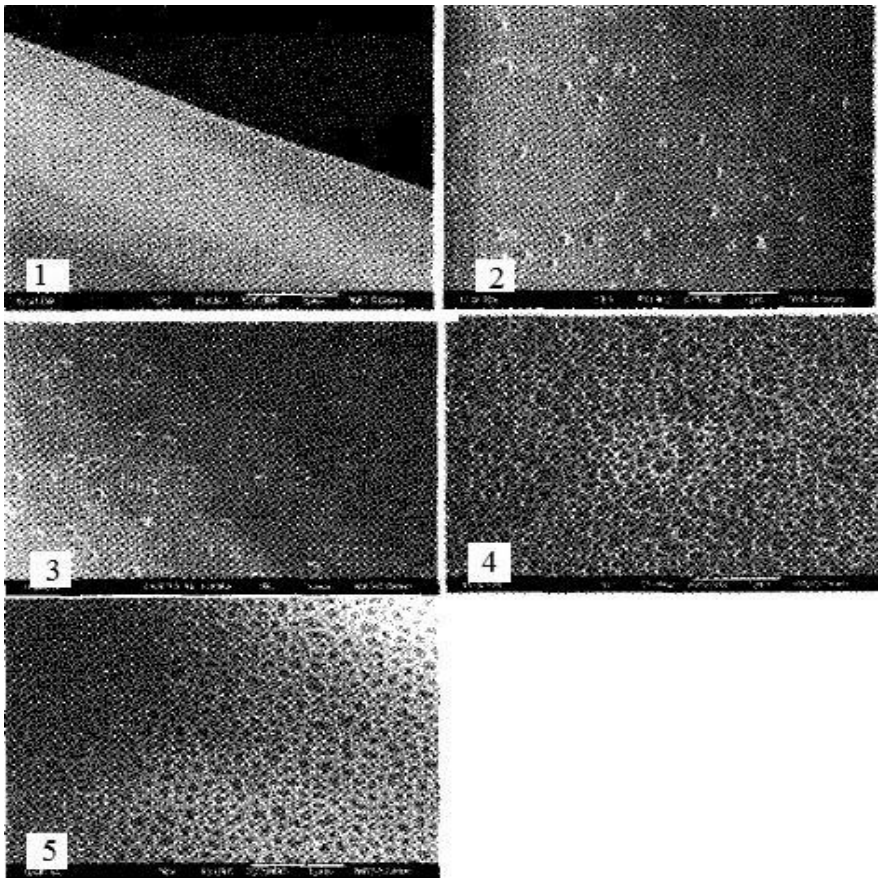


Рисунок 9 – Порообразование на волокнах полисульфона, вызванное повышенной влажностью при электроформовании: 1 – влажность <25%; 2 – влажность 31-38%; 3 – влажность 40-45%; 4 – влажность 50%; 5 – влажность 60-72% [157].

Влажность среды также оказывает влияние на степень испарения растворителя из волокон. При чрезмерно низкой влажности растворитель может испаряться столь быстро, что это может привести к засорению формовочного электрода. Высокая же влажность существенно затрудняет испарение низколетучих растворителей. Для борьбы с этим негативным эффектом может использоваться как увеличение температуры подаваемого в формовочную камеру воздуха (за счёт чего снижается относительная влажность), так и применение кассеты с силикагелем либо климатической установки, для поглощения избытка влаги из воздуха перед его подачей в формовочную камеру [145].

Влажность оказывает влияние и на накопление электростатических зарядов на не проводящих электричество поверхностях: при влажности выше 76% накопления зарядов не происходит, при уменьшении же влажности происходит

увеличение величины электростатического заряда [158]. Считается, что высокая влажность способствует разрядке сформованного волокна на коллекторе [159, 160]. В любом случае, влияние влажности на процесс формования пока что не изучено в достаточной мере.

2 Экспериментальный раздел

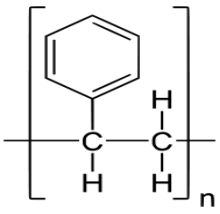
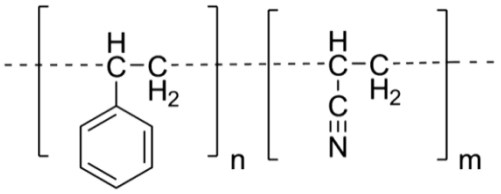
2.1 Изучение возможности и разработка способа получения волокон из растворов синтетических гидрофобных полимеров методом бескапиллярного электроформования

Как отмечалось в литературном обзоре, электроформование является высокоэффективным методом получения материалов с повышенной гидрофобностью (в том числе – с супергидрофобностью) при условии использования в качестве волокнообразующего полимера, обладающего гидрофобными свойствами.

Исследования, приведённые в настоящей работе, ограничены тремя полимерами: полистиролом (ПС), сополимером тетрафторэтилена и винилиденфторида (Ф-42В) и сополимером акрилонитрила со стиролом (САН). Выбор этих полимеров обусловлен тем, что, обладая определённым, хотя и различным уровнем гидрофобности, они относятся к группе промышленно выпускаемых волокнообразующих полимеров, характеризующихся относительно невысокой стоимостью. Принципиально важным для решения задачи получения формовочных растворов является также частичное совпадение растворителей, пригодных для растворения каждого из вышеперечисленных полимеров, что создаёт предпосылки для получения растворов смесей полимеров различного состава.

Исследуемые полимеры, характеристика которых приведена в таблице 1, имеют как общие особенности строения и свойств (гидрофобность, термопластичность, достаточно высокая жёсткость цепи, ряд общих растворителей), так и различия в составе, строении и свойствах (наличие в качестве заместителей в полимерной цепи галогена, фенильной или нитрильной группы, молекулярная масса, гомополимерное или сополимерное строение).

Таблица 1 - Характеристика использованных в работе полимеров

Полимер (сополимер)	Формула повторяющегося звена	ММ, кДа	Растворители
Фторопласт Ф-42В	$^{\cdots}[\text{-}CF_2\text{-}CF_2]_n^{\cdots\cdot}[CH_2\text{-}CF_2\text{-}]_m^{\cdots\cdot}$ n = 0,215; m = 0,785	251	диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетон, этилацетат, бутилацетат
Полистирол		69	стирол, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетон, бутилацетат, толуол
САН	 n = 0,605; m = 0,395	73	диметилформамид, диметилсульфоксид, этилацетат, бутилацетат, тетрагидрофуран

Исследование свойств растворов индивидуальных полимеров и их смесей, возможности и особенностей процесса переработки в волокна методом электроформования позволит получить новую информацию для прогнозирования способности соответствующих полимерных растворов к волокнообразованию под воздействием электрического поля высокого напряжения.

2.1.1 Изучение возможности электроформования волокон из растворов индивидуальных полимеров и их смесей [161]

Как было указано в разделе 1.2.2, возможность осуществления процесса электроформования, его технологические параметры и результат проводимого процесса зависят от ряда основных свойств формовочного раствора - динамической вязкости, электропроводности, поверхностного натяжения растворителя, его термодинамических свойств и качества по отношению к конкретному полимеру.

Кроме того, применимость конкретного растворителя может ограничиваться конструктивными и эксплуатационными возможностями установки электроформования. Таким образом, первой стадией исследования возможности электроформования того или иного полимера является стадия выбора растворителя.

Наиболее обобщёнными технологическими требованиями и требованиями и рекомендациями производителя применявшейся в исследовании лабораторной установки бескапиллярного электроформования Nanospider™ NS LAB 200S к растворителю при переработке полимеров методом электроформования являются: минимальные пожаровзрывоопасность (температура вспышки более 0°С) и токсичность, температура кипения в интервале 80°С - 200°С, давление насыщенных паров в интервале 0,35 – 10 кПа при 20°С и низкая гигроскопичность [145, 162].

Кроме того, производителем запрещён к применению ряд растворителей (в связи с нестойкостью к ним материалов установки электроформования), в частности, из указанных в таблице 1 в список запрещённых попадают толуол, тетрагидрофуран, этилацетат и бутилацетат.

Учитывая вышеизложенное, для изучения возможности получения методом электроформования нано- и субмикроволокон на основе САН, полистирола и фторопласта Ф-42В а также их смесей различного состава в качестве растворителей предварительно были выбраны диметилформамид и диметилсульфоксид (ДМСО), свойства которых приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика растворителей, выбранных для электроформования растворов индивидуальных полимеров и их смесей

Растворитель	$T_{кип}$	Диэлектрическая проницаемость, ε (25°С)	Дипольный момент μ, D (20°С)	Температура вспышки, ℃	Поверхностное натяжение σ, мН/м	Удельная электропроводность $æ \cdot 10^6$, $См \cdot см^{-1}$(25°С)
ДМФА	153	36,71	3,82	59	36,42	1,33
ДМСО	189	48,9	3,96	95	43,53	3

2.1.2 Исследование свойств растворов индивидуальных полимеров и их смесей [163, 164]

К числу важнейших характеристик растворов, используемых для формования химических волокон, относятся термодинамическая и технологическая совместимость полимера и растворителя. С термодинамической точки зрения под совместимостью компонентов понимается способность к образованию однородной и однофазной, термодинамически устойчивой системы, с технологической – отсутствие расслоения в определённом диапазоне концентраций при определенной температуре [162].

Оценка совместимости компонентов в сложных полимерных системах может быть осуществлена с использованием расчётных и экспериментальных методов. При этом важна как характеристика качества растворителя по отношению к индивидуальным полимерам и их смесям, так и характера и уровня взаимодействий в системах «полимер – растворитель».

Так как термодинамическое сродство растворителя и полимера оказывает влияние на конформацию макромолекул в растворе и их способность к ориентации в поле сил, это делает необходимым прежде всего осуществить оценку качества выбранных растворителей.

Для априорной оценки качества органического растворителя по отношению к конкретному полимеру в соответствии с концепцией растворимости полимеров по методу Смолла-Ван-Кревелена [165] были рассчитаны параметры растворимости для полимера δ_p и растворителя δ_s, соответственно, по формулам:

$$\delta_p = \rho_p \frac{\sum \gamma_i}{M_0}, \text{ (кал×см}^{-3})^{0,5} \quad (5),$$

$$\delta_s = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}\right)^{0,5}, \text{ (кал×см}^{-3})^{0,5} \quad (6),$$

где: ρ_p – плотность аморфного изотропного полимера, г/см^3; $\sum \gamma_i$ – сумма молярных констант взаимодействия атомных группировок, входящих в состав элементарного звена; M_0 – мольная масса элементарного звена полимерной цепи (осново-моль); ΔH_v - скрытая теплота парообразования, кал×моль$^{-1}$; R – универсальная газовая постоянная, 1,987 кал/(К×моль); Т – температура, К; V_m – молярный объём, см^3/моль.

для фторопласта-42: M_0 = 164; ρ = 1,9 г/см^3; $\sum \gamma_i = 955$;

для полистирола: M_0 = 104; ρ = 1,06 г/см^3; $\sum \gamma_i = 896$;

для САН: M_0 = 83,9; ρ = 1,1 г/см^3; $\sum \gamma_i = 768$;

для ДМФА: ΔH_v = 11370 кал×моль$^{-1}$; Т= 298 К; V_m = 77,3059;

для ДМСО: ΔH_v = 12650 кал×моль$^{-1}$; Т =298 К; V_m = 71,0272.

По рассчитанным параметрам растворимости были вычислены константы уравнения теплоты смешения полимера и растворителя по формуле:

$$k^0 = (\delta_s - \delta_p)^2, \text{ (кал×см}^{-3}) \quad (7)$$

Полученные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты расчёта параметров растворимости и константы k^0

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

Полученные в результате расчёта данные свидетельствуют о существенных различиях в термодинамических характеристиках исследованных систем «полимер - растворитель»: константы уравнения теплоты смешения полимеров с растворителями для разных полимеров имеют значения, отличающиеся для одного и того же растворителя в 6-13 раз. Поскольку, согласно [165], растворимость полимера в данном растворителе может быть реализована только, если

$$k^0 \leq 1{,}2 \text{ кал} \times \text{см}^{-3} \qquad (8),$$

то в соответствии с (8) из всех рассчитанных комбинаций только в случае раствора фторопласта-42В в ДМФА может быть гарантированно реализована растворимость. Из выбранных растворителей наименее качественным по отношению к исследованным полимерам является ДМСО. В то же время, если константа k^0 для системы Ф-42В незначительно превышает критическое значение, то в случае полистирола и САН разница составляет 12,7 и 7,3 раза соответственно.

Полученные расчётные данные позволяют сделать предварительный вывод об ограниченной совместимости или полной несовместимости выбранных полимеров в растворах в выбранных растворителях. Очевидно, что наибольшей совместимости для смесей Ф-42В с САН и полистиролом можно будет добиться при использовании в качестве растворителя ДМФА.

Поскольку вязкость растворов полимеров определяется природой полимера, формой и размерами его макромолекулы, термодинамическим качеством растворителя, представляло интерес определить, на каком уровне концентраций и в какой степени изменения состава системы влияют на вязкостные характеристики растворов.

С этой целью были исследованы концентрационные зависимости вязкости разбавленных растворов в диметилформамиде полистирола, САН, Ф-42В и их смесей различного состава (рисунки 10-12).

Для характеристики взаимодействия «полимер-растворитель» в разбавленных растворах применяется уравнение Хаггинса (9), константа k_H в котором является оценкой уровня этого взаимодействия:

$$\eta_{прив} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad (9),$$

где: k_H– константа Хаггинса; $\eta_{прив} = \eta_{уд}/C$, $[\eta]$- характеристическая вязкость.

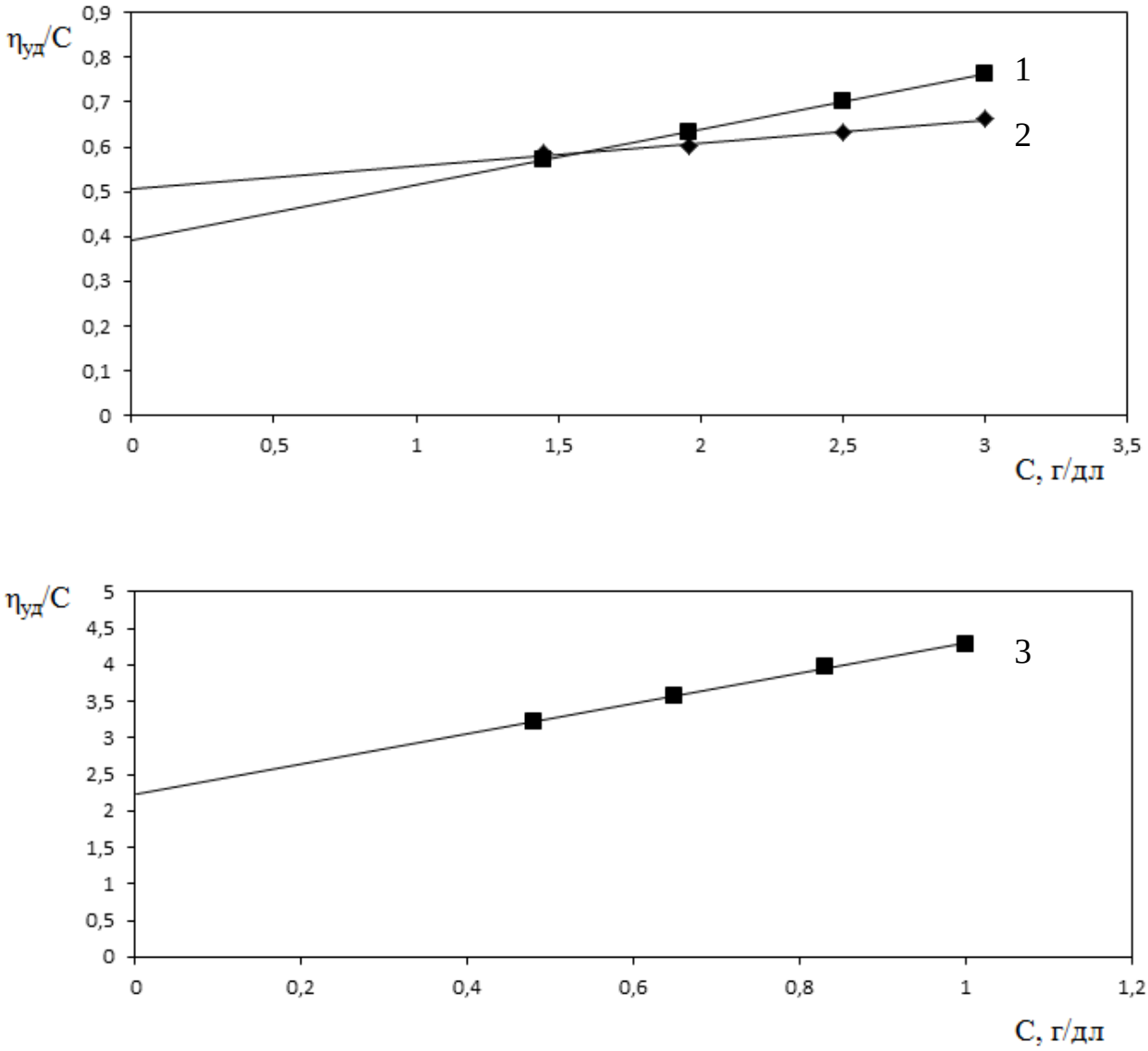


Рисунок 10 – Концентрационная зависимость приведённой вязкости растворов индивидуальных полимеров в ДМФА: 1 – полистирол 3%; 2 –САН 3%; 3- Ф-42В 1%.

Согласно полученным данным в области исследованных концентраций приведённая вязкость всех растворов линейно зависит от концентрации.

Экстраполяцией полученных зависимостей на нулевую концентрацию были определены значения характеристической вязкости и рассчитаны значения константы Хаггинса в соответствии с уравнением (9) (таблица 4).

Таблица 4 – Характеристика растворов в ДМФА индивидуальных полимеров и их смесей

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

Поскольку значения константы Хаггинса, зависящие от свойств системы полимер - растворитель», увеличиваются при ухудшении термодинамического качества растворителя [166], полученные данные позволяют сделать вывод, что наименьшим сродством к полярному растворителю ДМФА характеризуется неполярный полистирол, подтверждающий результаты априорной оценки сродства полимера и растворителя (раздел 2.1.1). Наибольшим сродством к полярному растворителю обладает фторопласт Ф-42В, имеющий в своём составе сильнополярные группы. В растворах смесей фторопласта Ф-42В с полистиролом и САН при увеличении концентрации второго компонента происходит снижение характеристической вязкости, что обусловлено как более низким сродством этих компонентов к растворителю, так и увеличением содержания в смеси полимеров более низкомолекулярного компонента. Однако при сравнении эквиконцентрированных растворов САН : Ф-42В и ПС : Ф-42В видно, что

система с САН имеет более высокую характеристическую вязкость. Это, очевидно, обусловлено как несколько большей молекулярной массой САН по сравнению с полистиролом, так и содержанием в макромолекуле САН нитрильных групп.

Для оценки совместимости пар полимеров Ф-42В : ПС и Ф-42В : САН в разбавленных растворах проведено сопоставление концентрационных зависимостей приведённой вязкости, рассчитанной по экспериментальным данным и по правилу аддитивности (рисунки 11 и 12).

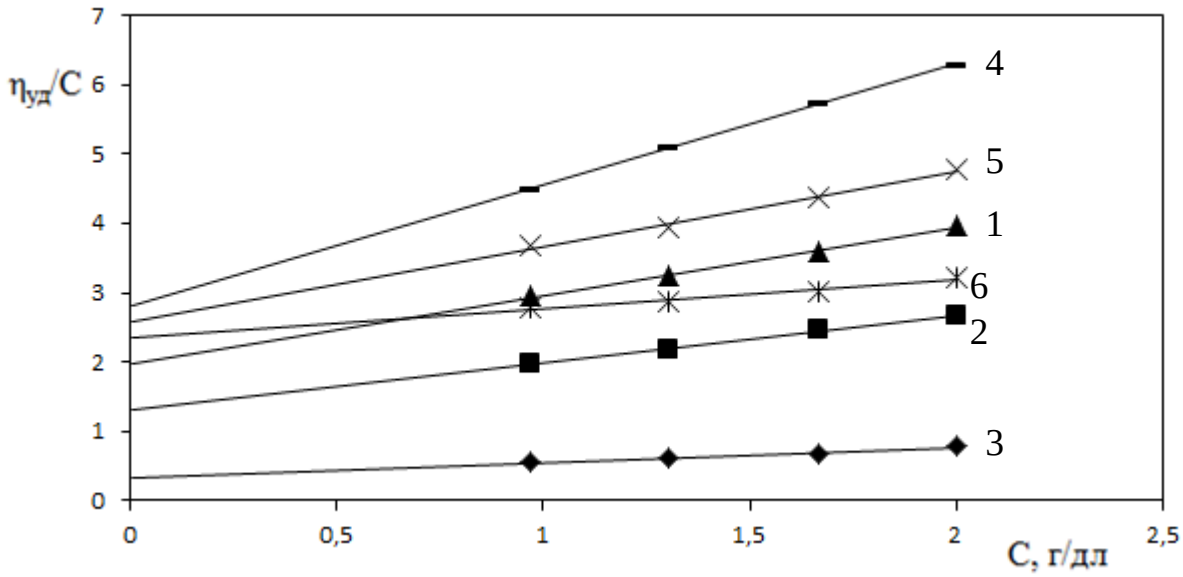


Рисунок 11 – Концентрационная зависимость приведённой вязкости растворов смесей полимеров в ДМФА.

1-3 по экспериментальным данным: 1- Ф-42В : ПС = 90:10; 2- Ф-42В : ПС = 50:50; 3- Ф-42В : ПС = 10:90;

4-6 расчёт по правилу аддитивности: 4- Ф-42В : ПС = 90:10; 5- Ф-42В : ПС = 50:50; 6- Ф-42В : ПС = 90:10.

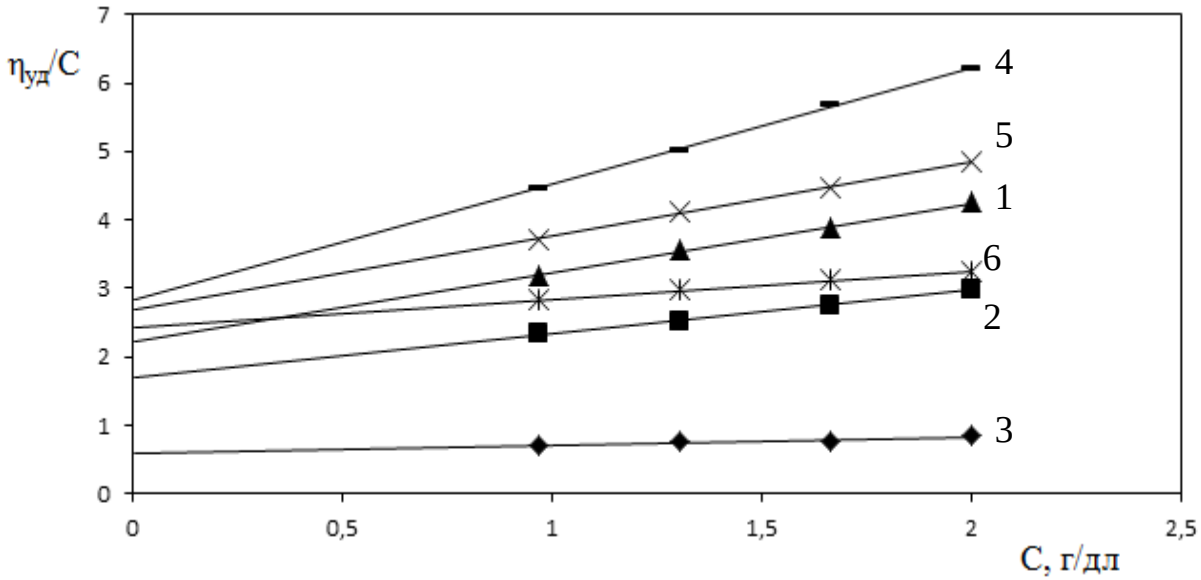


Рисунок 12 – Концентрационная зависимость приведённой вязкости растворов смесей полимеров в ДМФА.

1-3 по экспериментальным данным: 1- Ф-42В : САН = 90:10; 2- Ф-42В : САН = 50:50; 3- Ф-42В : САН = 10:90;

4-6 расчёт по правилу аддитивности: 4- Ф-42В: САН = 90:10; 5- Ф-42В : САН = 50:50; 6- Ф-42В : САН = 90:10.

Известно, что концентрационные зависимости вязкости смеси двух жидкостей подчиняются правилу аддитивности при отсутствии специфических взаимодействий [167], однако для смесей полимеров это правило соблюдается крайне редко. Аномалии вязкости могут быть связаны с переходом систем из однофазного в двухфазное состояние и наоборот. При положительных значениях (несовместимая система) вязкость меньше аддитивной, при отрицательных (совместимая система) – больше аддитивной. Резкое падение вязкости связано с микрорасслоением системы на две фазы и появлением избыточного свободного объёма, который локализуется на границе раздела фаз [168, 169].

Как показано на рисунках 11 и 12, все расчётные аддитивные кривые оказались выше по отношению к кривым, полученным экспериментально. Таким образом, даже в разбавленных растворах в ДМФА имеет место несовместимость исследованных полимеров.

Для оценки существования области совместимости смесей полимеров в растворе был применён метод Добри и Бойер-Ковеноки [170]. Метод основан на приготовлении растворов двух полимеров в одном и том же растворителе, их смешении и последующей оценке уровня прозрачности смешанного раствора. Так как в очень вязких растворах расслоение происходит через довольно продолжительное время [170], рекомендуется смешивать растворы, концентрация которых не превышает 10%.

Была исследована оптическая плотность растворов в ДМФА индивидуальных полимеров и их смесей различного состава. Данные, приведённые в таблице 5, подтверждают сделанный ранее предварительный вывод о термодинамической несовместимости смесей полимеров: оптическая плотность смеси полимеров той же концентрации, что и индивидуальных полимеров, существенно выше оптической плотности растворов индивидуальных полимеров, а визуально растворы смесей мутные.

Таблица 5 – Показатели оптической плотности А растворов индивидуальных полимеров и их смесей

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

Для уточнения границ совместимости полимеров в их смесях в растворе был исследован процесс фазового разделения в трёхкомпонентных системах полимер-полимер-растворитель. С этой целью были определены «точки помутнения» - скачкообразное изменение оптической плотности растворов в процессе испарения растворителя из 2%-ных растворов смесей полистирола и САН с фторопластом Ф-42В в общем растворителе – ДМФА (рисунки 13 и 14).

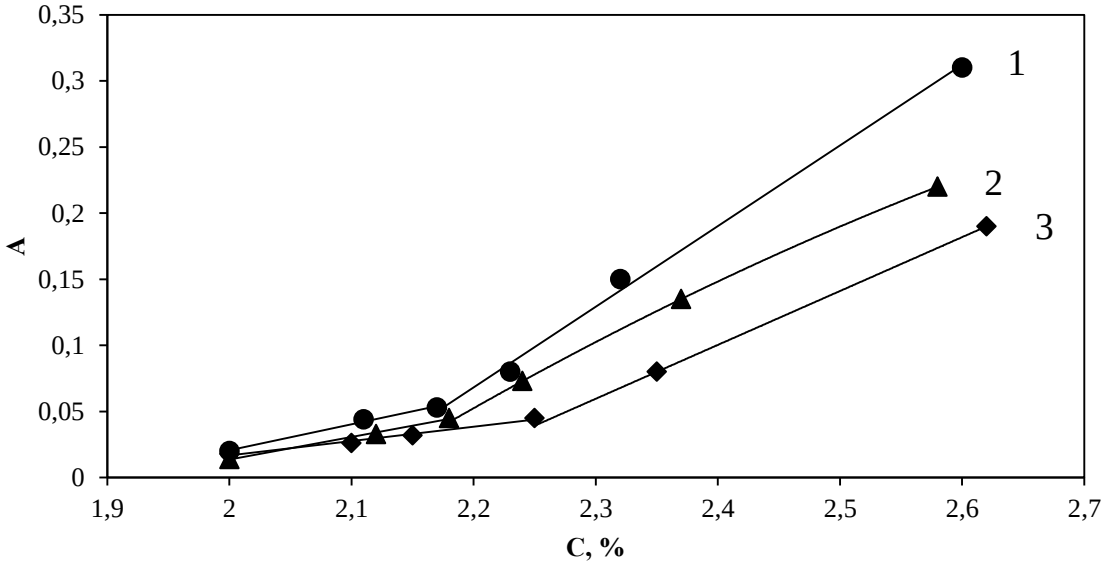


Рисунок 13 - Изменение оптической плотности бинарных растворов полимеров в процессе испарения ДМФА. Соотношение компонентов Ф-42В : ПС: 1 – 90:10; 2 – 50:50; 3 – 10:90.

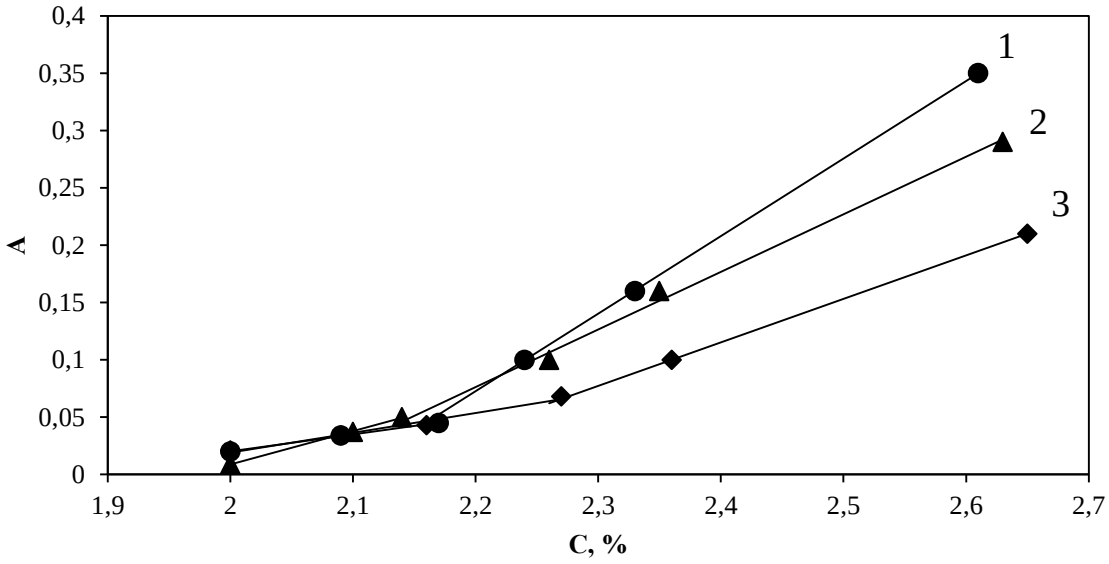


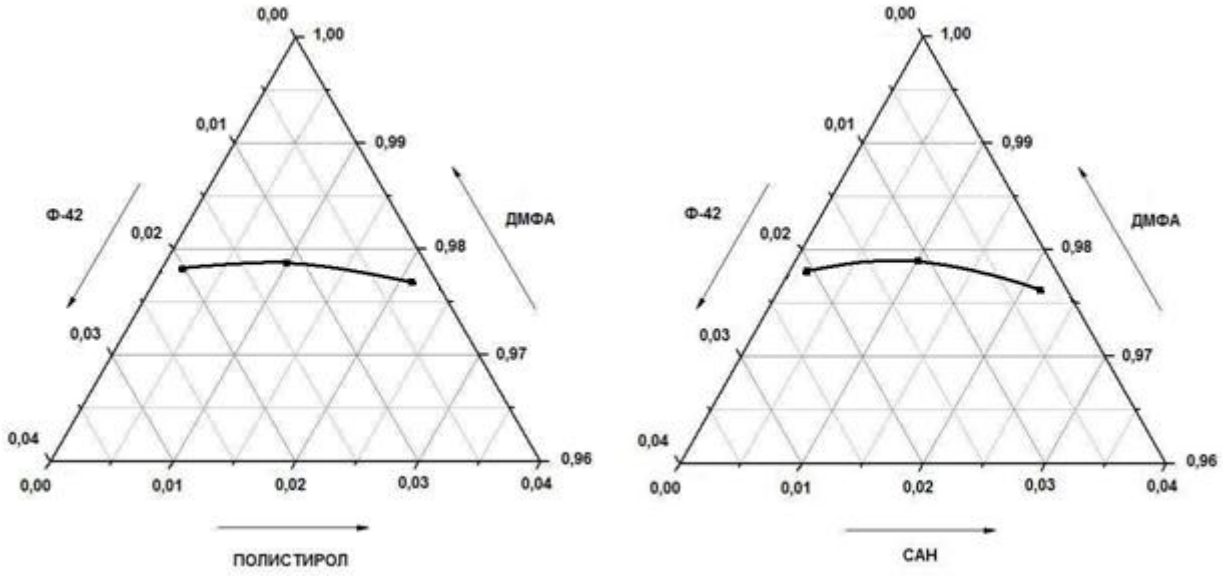
Рисунок 14 - Изменение оптической плотности бинарных растворов полимеровв процессе испарения ДМФА. Соотношение компонентов Ф-42В : САН: 1 –90:10; 2 – 50:50; 3 – 10:90.

Начало фазового разделения было определено графически по зависимости:

$$A_{550} = f(c), \qquad (10),$$

где A_{550} - оптическая плотность раствора при длине волны λ=550 нм, с – суммарная концентрация полимеров в смеси.

Полученные данные были использованы для построения фазовых диаграмм трёхкомпонентных систем (рисунок 15).



(a) (b)

Рисунок 15 - Фазовые диаграммы трёхкомпонентных систем (a - Ф-42В-ПС-ДМФА; b–Ф-42В-САН-ДМФА).

Эти данные позволили определить область составов, внутри которой системы на основе смесей используемых полимеров в различном соотношении остаются гомогенными. Установлено, что системы схожи в плане совместимости, и область гомогенности для обеих систем является крайне узкой (менее 3% масс.). Вместе с тем, технология бескапиллярного электроформования Nanospider™ не исключает возможности переработки растворов смесей термодинамически несовместимых полимеров, т.к. промышленная установка Nanospider™ NS LINE имеет систему непрерывной гомогенизации раствора. Вращение формовочного электрода также способствует перемешиванию формовочного раствора и постоянному его обновлению на поверхности электрода. Поэтому для переработки смесей термодинамически несовместимых полимеров достаточно их технологической совместимости, условием которой является отсутствие видимого расслоения раствора смеси полимеров в течение хотя бы 1 часа.

2.1.3 Реологические свойства концентрированных растворов индивидуальных полимеров и их смесей [171, 172]

Как уже упоминалось в разделе 1.2.2 литературного обзора, при переходе через точку кроссовера в полимерном растворе формируется непрерывная, способная передавать усилие пространственная структура или так называемая флуктуационная сетка зацеплений, и происходит переход из режима разбавленных ($c < c^*$) в режим умеренно-концентрированных ($c > c^*$) растворов, сопровождающийся изменением как динамических (вязкость, коэффициент диффузии и т.п.), так и термодинамических свойств раствора (энергия активации вязкого течения) [142]. С точки зрения ЭФВ-технологии непрерывная, способная передавать усилие сетка зацеплений, обеспечивает возможность при деформации раствора первичной струи под воздействием напряжения сохранить её целостность, тем самым обеспечив непрерывность и стабильность процесса её формирования [143]. Поэтому для электроформования следует использовать растворы с концентрацией выше точки кроссовера, так как это гарантирует проведение ЭФВ-процесса (а не электрораспыления без получения волокон) и его стабильность.

Исследование реологических свойств концентрированных растворов чистого Ф-42В, ПС, САН и их смесей в ДМФА проводили на автоматическом универсальном ротационном вискозиметре “Полимер РПЭ-1М.1”. С целью экспериментального установления концентрации кроссовера для диапазона концентраций индивидуальных полимеров и их смесей, указанных в таблице 6, была определена зависимость интенсивности изменения вязкости от концентрации и состава раствора (рисунки 16-18).

Таблица 6 – Значения концентрации кроссовера для растворов индивидуальных полимеров и их смесей

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

Наименьшими значениями концентрации кроссовера обладают растворы чистого фторопласта Ф-42В, а также растворы полимерных смесей с его высоким содержанием. Наиболее высокие значения концентрации кроссовера характерны для растворов чистого полистирола и САН и растворов полимерных смесей с их высоким содержанием, что, очевидно, обусловлено как низким сродством данных полимеров к растворителю, так и их существенно меньшей по сравнению с Ф-42В молекулярной массой. Следует отметить, что незначительная добавка Ф-42В к полистиролу и САН оказывает гораздо более существенное влияние на значение концентрации кроссовера (которое ощутимо снижается), чем небольшие добавки полистирола и САН к Ф-42В.

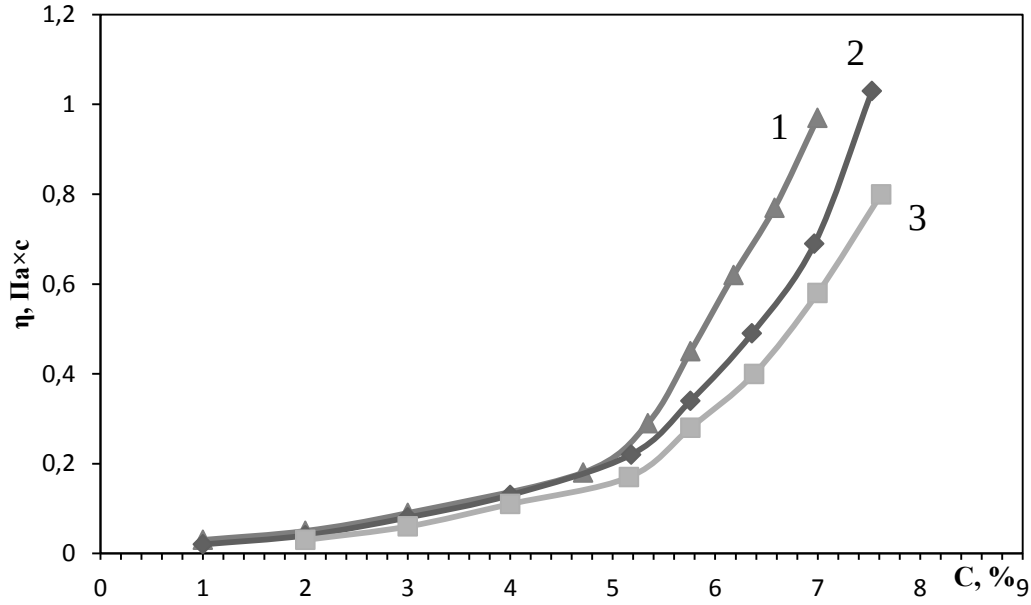


Рисунок 16 – Зависимость динамической вязкости растворов чистого Ф-42В (1) и смесей Ф-42В:ПС = 90:10 (2) и Ф-42В:САН=90: 10 (3) в ДМФА от концентрации.

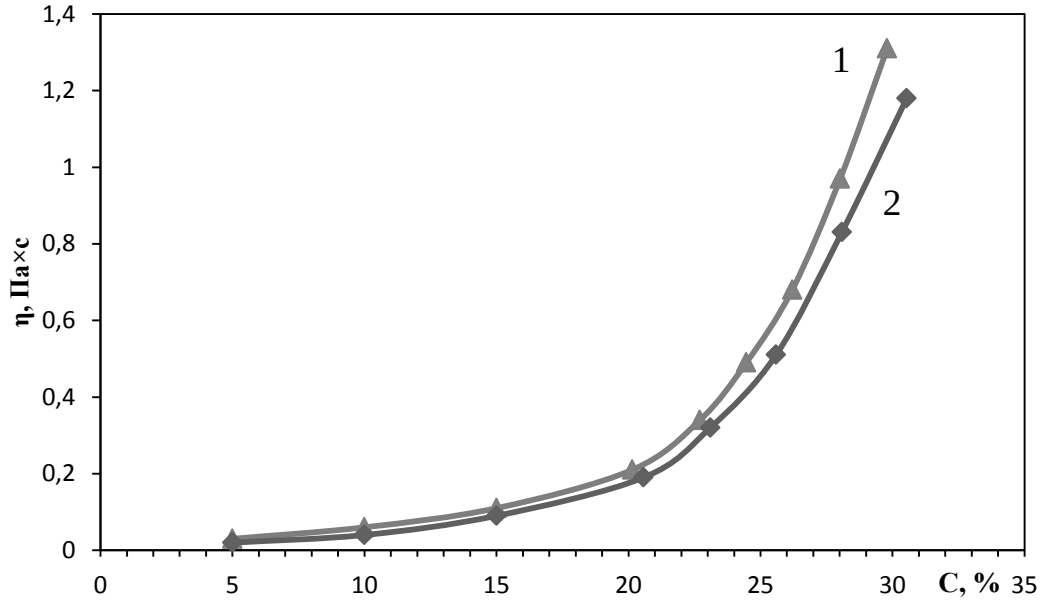


Рисунок 17 – Зависимость динамической вязкости растворов чистого ПС (1) и чистого САН (2) в ДМФА от концентрации.

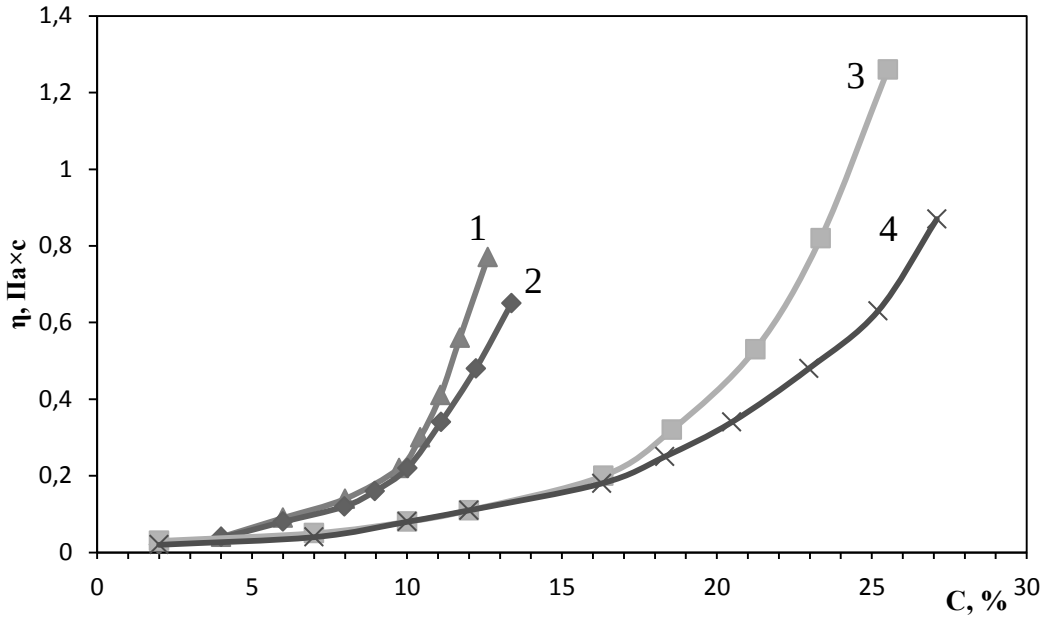


Рисунок 18 – Зависимость динамической вязкости растворов смесей Ф-42В : ПС = 50:50 (1); Ф-42В : САН=50:50 (2); Ф-42В : ПС = 10:90 (3) и Ф-42В : САН=10:90 (4) в ДМФА от концентрации.

Как видно из зависимостей динамической вязкости от концентрации, наиболее вязким из растворов индивидуальных полимеров является раствор Ф-42В, что обусловлено его высокой (по сравнению с другими исследованными полимерами) молекулярной массой. Небольшие добавки (10% масс.) ПС и САН к Ф-42В позволяют добиться некоторого снижения динамической вязкости, которое начинает проявляться с концентрации раствора около 4% масс., и более выражено в случае САН.

Зависимости динамической вязкости от концентрации для растворов индивидуальных ПС и САН мало отличаются друг от друга, но вязкость растворов САН чуть ниже, несмотря на то, что содержание звеньев акрилонитрила в САН увеличивает жёсткость его цепи, а молекулярная масса САН (73 кДа) выше, чем ПС (69 кДа). Очевидно, это связано с бóльшим сродством САН к ДМФА, что было показано в разделе 2.1.1. при априорной оценке растворимости полимеров.

Динамическая вязкость растворов эквимассовых смесей полимеров достаточно высока, и её зависимость от концентрации больше напоминает раствор Ф-42В и смеси с его высоким содержанием, нежели растворы ПС, САН или смеси с их высоким содержанием. Растворы ПС и САН с небольшой добавкой Ф-42В (10% масс.) имеют более высокую вязкость, чем растворы индивидуальных ПС и САН. При этом и здесь проявляется эффект САН, заключающийся в меньшей вязкости смесей с его добавкой по сравнению с растворами смесей с добавкой полистирола в том же соотношении.

В процессе электроформования происходит интенсивное деформирование струй формовочного раствора, уровень которого определяется как начальной вязкостью системы, так и характером её изменения при увеличении напряжения сдвига и градиента скорости при уменьшении диаметра струи вследствие изменения её состава и расщепления с образованием дочерних струй. В литературном обзоре (раздел 1.2.2) было показано, что одним из параметров, обеспечивающих наибольшую производительность процесса ЭФВ, является концентрация формовочного раствора. Поэтому общий принцип при выборе концентрации состоит в определении максимально возможной концентрации полимерного раствора без ущерба для стабильности процесса.

На основании полученных данных и с учётом рекомендаций производителя установки бескапиллярного электроформования [145] для каждой конкретной системы было выбрано значение концентрации, соответствующее фиксированному значению динамической вязкости (таблица 7).

Таблица 7 - Концентрация растворов индивидуальных полимеров и их смесей, выбранных для электроформования

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

С целью оценки зависимости изменений структуры формовочных растворов различного состава в условиях их деформирования были исследованы реологические свойства растворов в ДМФА индивидуальных полимеров (Ф-42В, ПС, САН) и их смесей выбранных для электроформования концентраций[*]. По полученным данным были построены в двойных логарифмических координатах графики зависимости $\lg \eta = f(\lg \gamma)$ (рисунки 19 – 27) для растворов Ф-42В, ПС, САН и их смесей различного состава (90:10, 50:50, 10:90).

[*] Исследования проводились совместно со студ. Рулевой А.В., которой автор выражает благодарность.

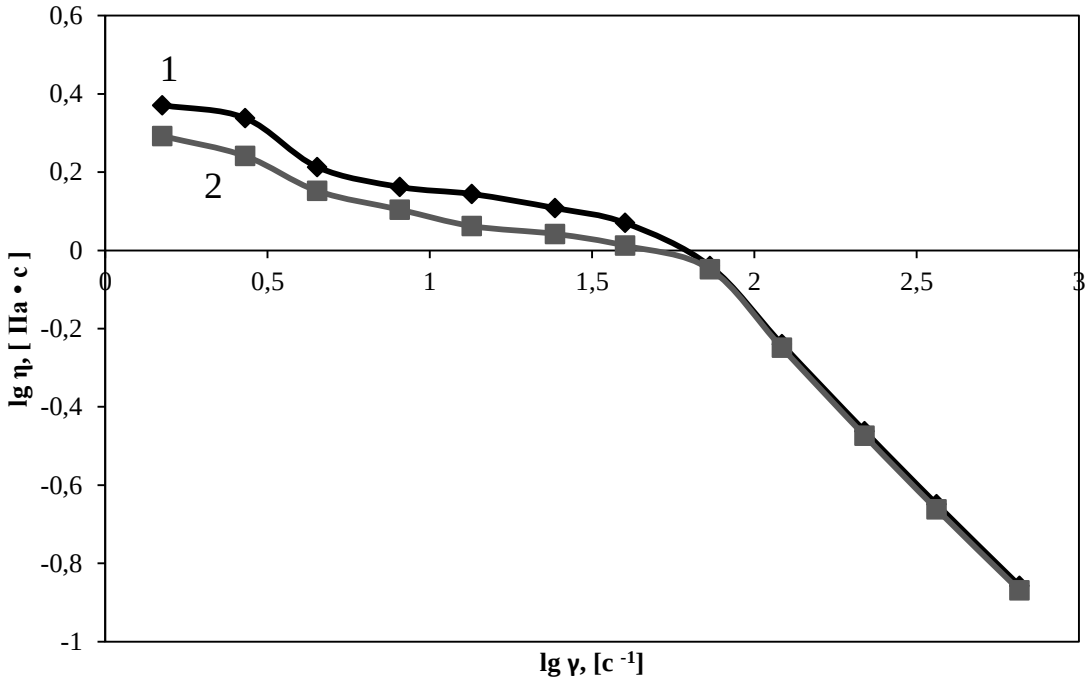


Рисунок 19 – Логарифмические зависимости вязкости 7%-го раствора Ф-42В в ДМФА от скорости сдвига при 22°С (1) и 31°С (2).

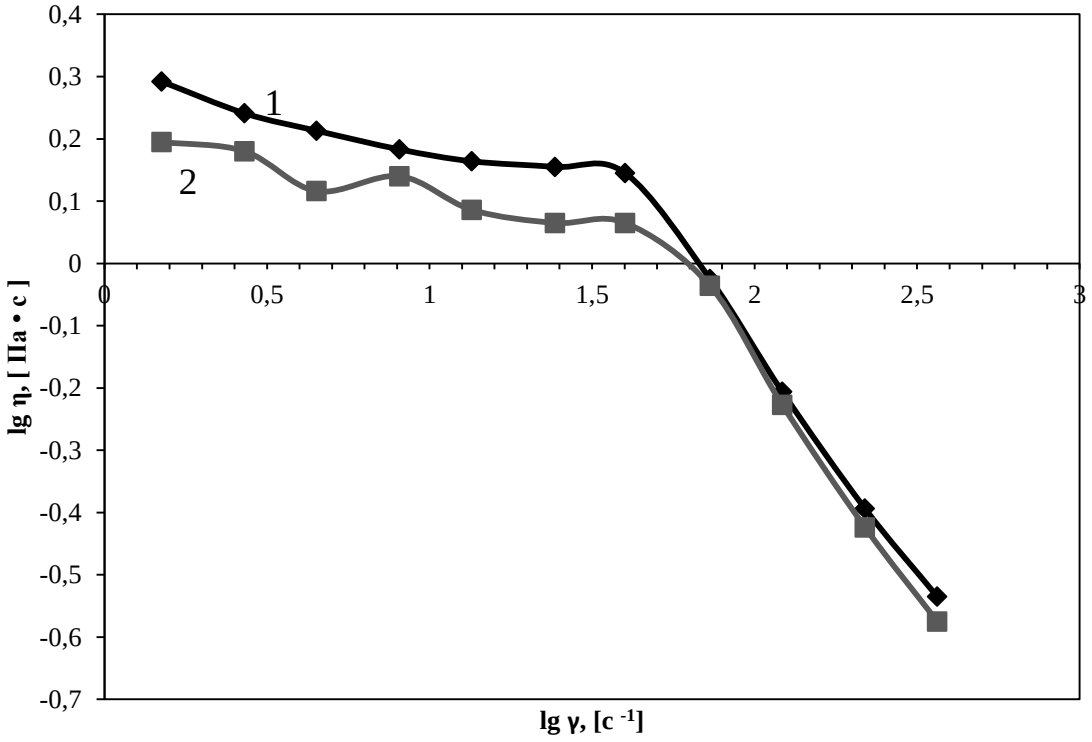


Рисунок 20 – Логарифмические зависимости вязкости 29,8%-го раствора ПС в ДМФА от скорости сдвига при 22°С (1) и 31°С (2).

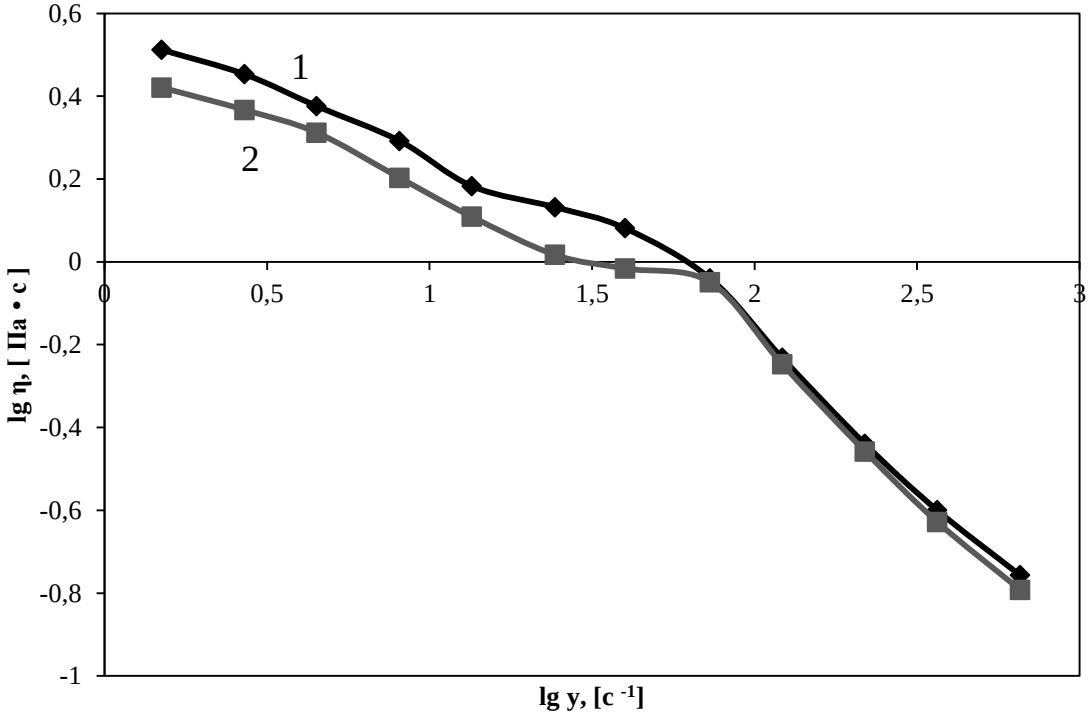


Рисунок 21 – Логарифмические зависимости вязкости 30,54%-го раствора САН в ДМФА от скорости сдвига при 22°С (1) и 31°С (2).

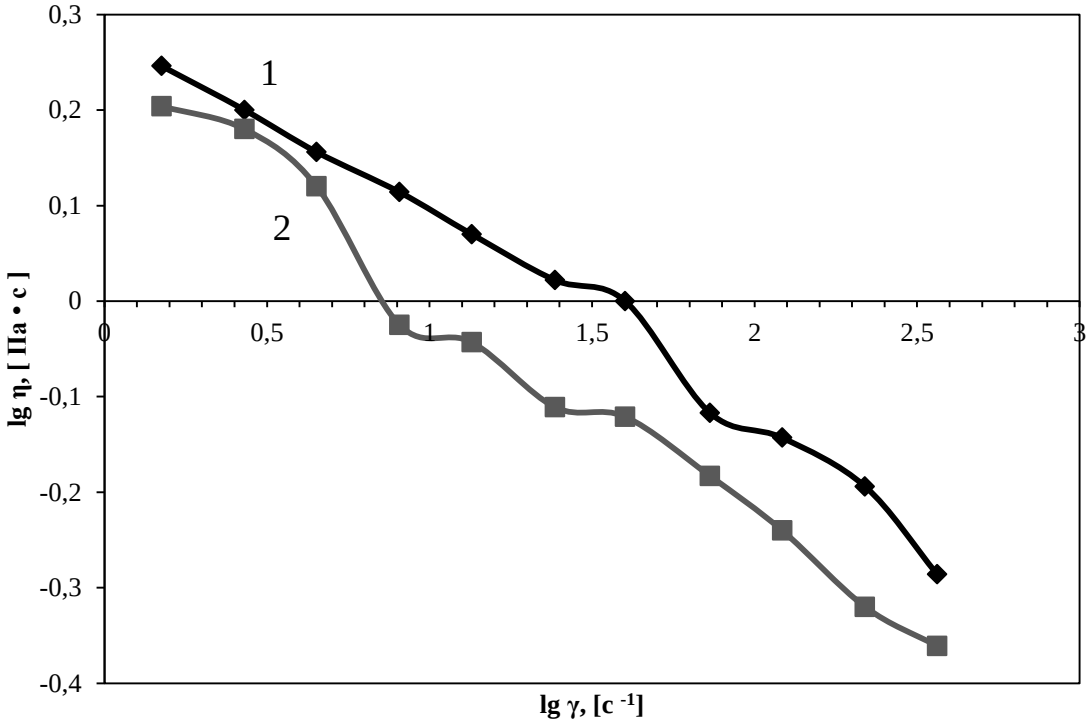


Рисунок 22 – Логарифмические зависимости вязкости 7,53%-го раствора полимерной смеси Ф-42В : ПС = 90:10 в ДМФА от скорости сдвига при 22°С (1) и 31°С (2).

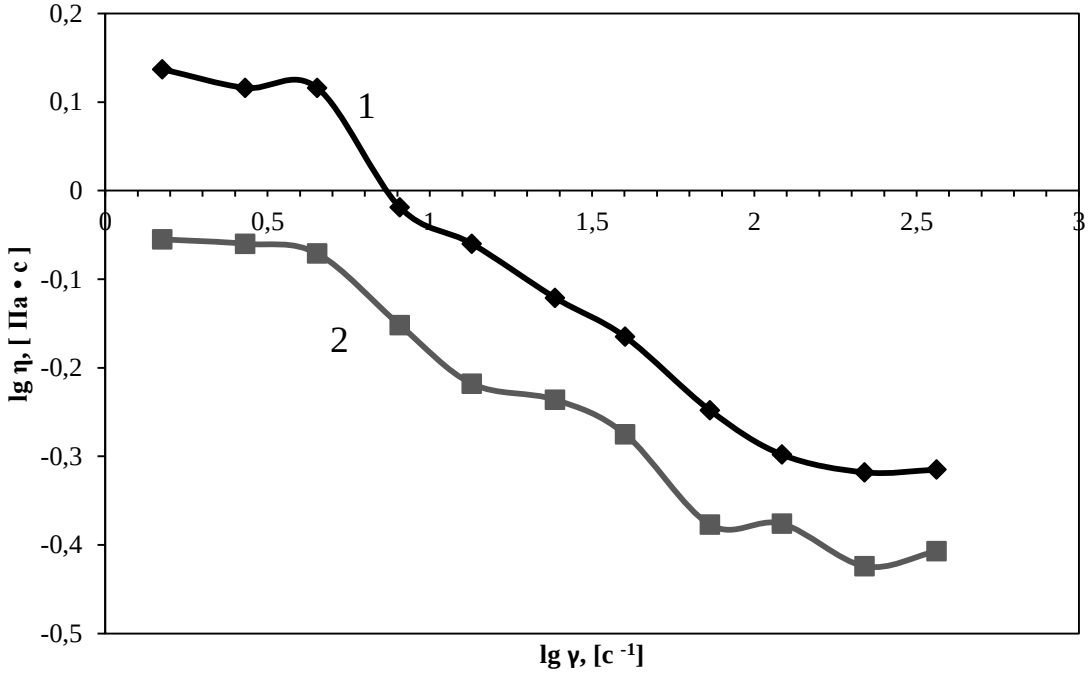


Рисунок 23 – Логарифмические зависимости вязкости 12,61%-го раствора полимерной смеси Ф-42В : ПС = 50:50 в ДМФА от скорости сдвига при 22°С (1) и 31°С (2).

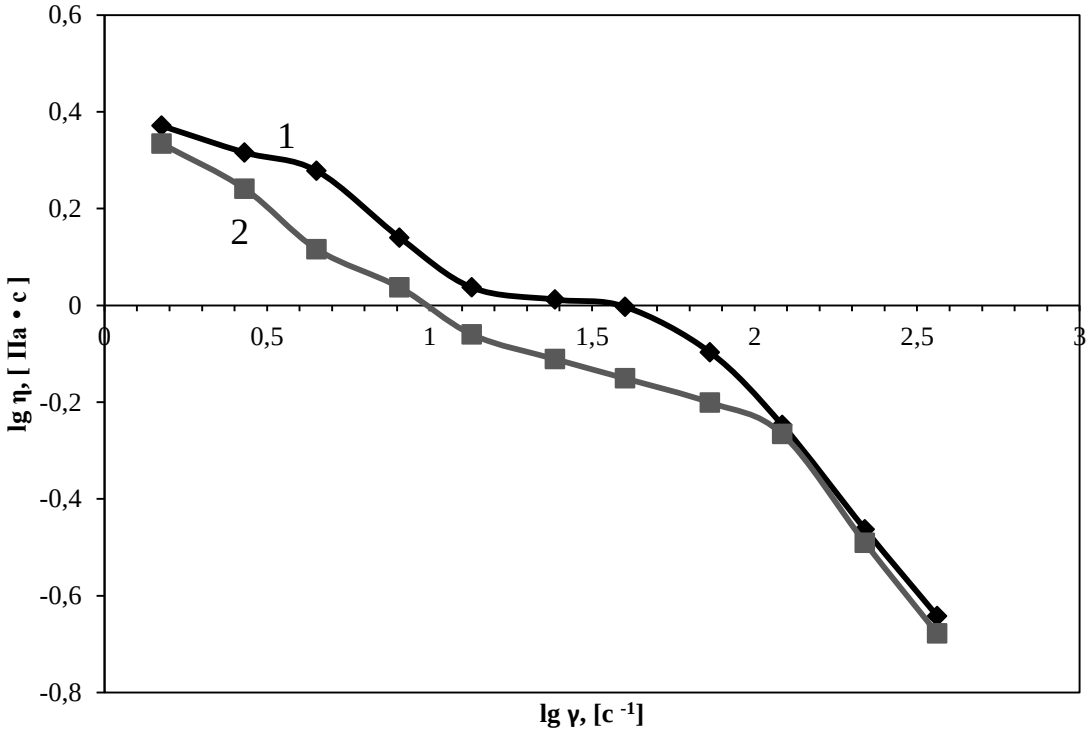


Рисунок 24 – Логарифмические зависимости вязкости 25,52%-го раствора полимерной смеси Ф-42В : ПС = 10:90 в ДМФА от скорости сдвига при 22°С (1) и 31°С (2).

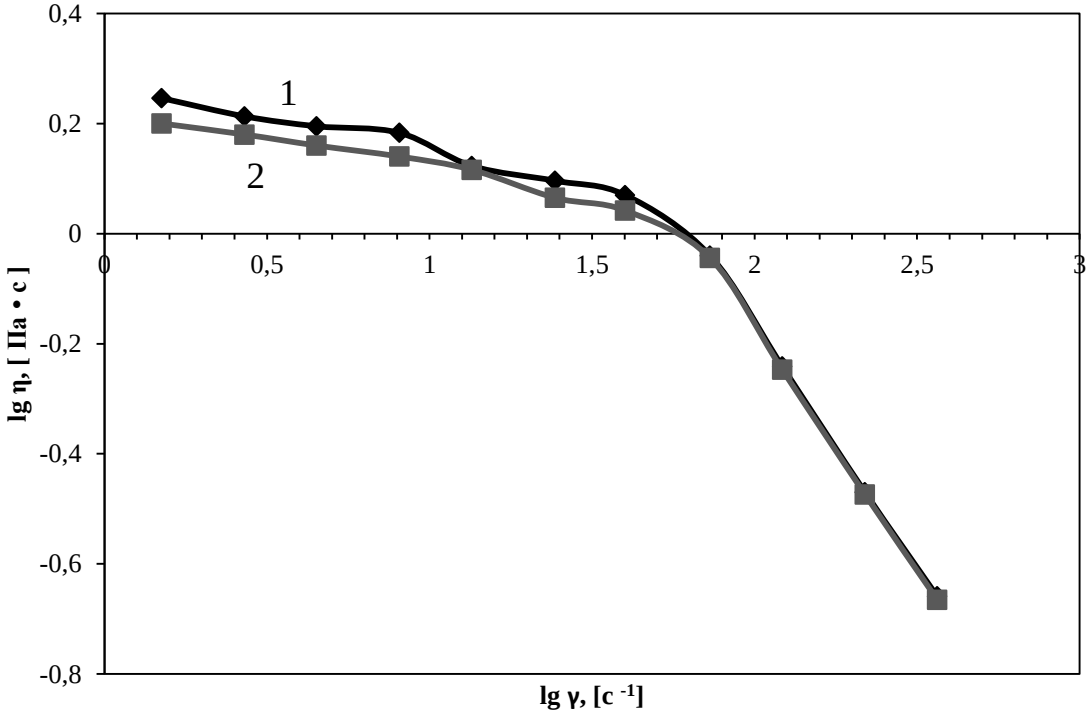


Рисунок 25 – Логарифмические зависимости вязкости 7,62%-го раствора полимерной смеси Ф-42В : САН = 90:10 в ДМФА от скорости сдвига при 22°С (1) и 31°С (2).

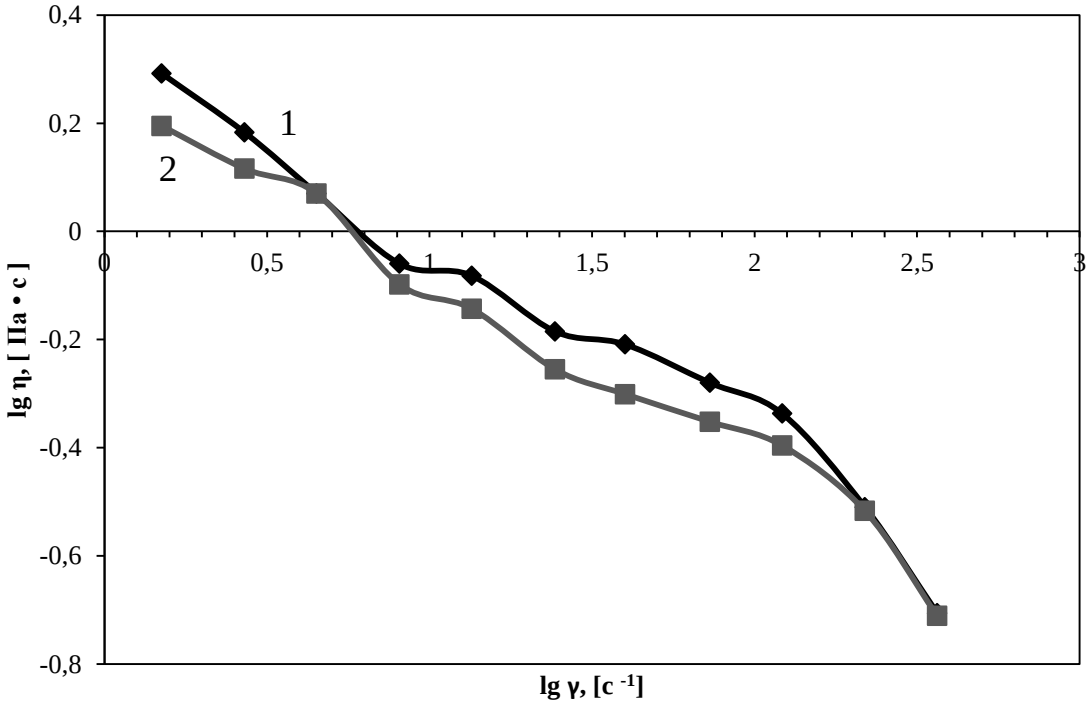


Рисунок 26 – Логарифмические зависимости вязкости 13,37% раствора полимерной смеси Ф-42В : САН = 50:10 в ДМФА от скорости сдвига при 22°С (1) и 31°С (2).

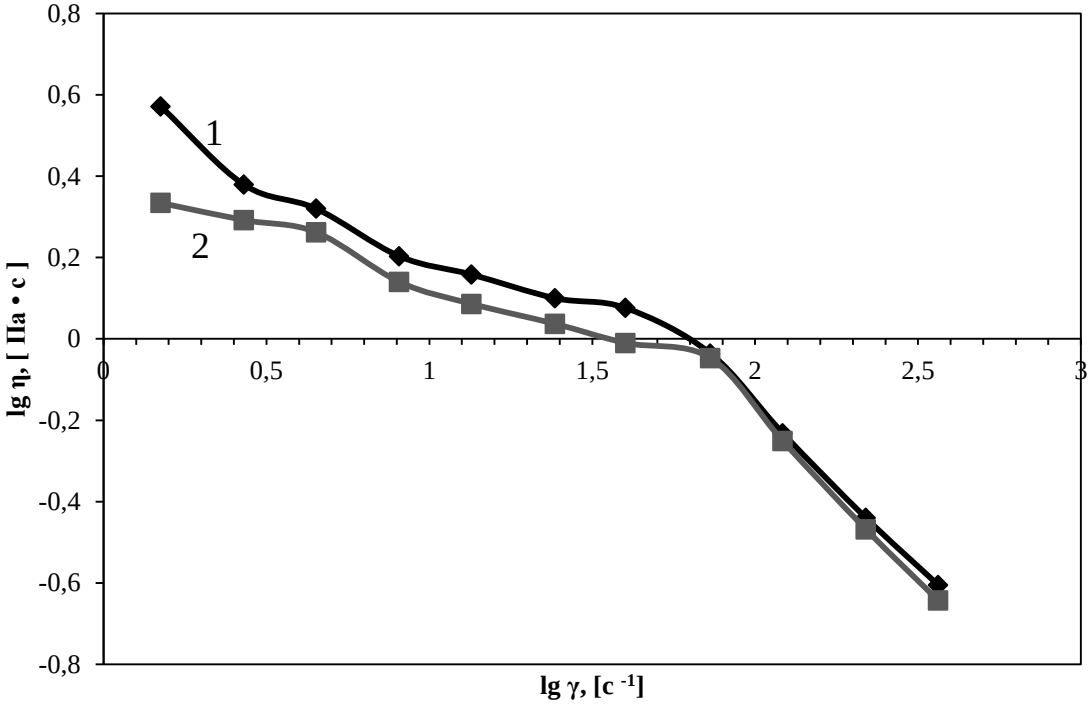


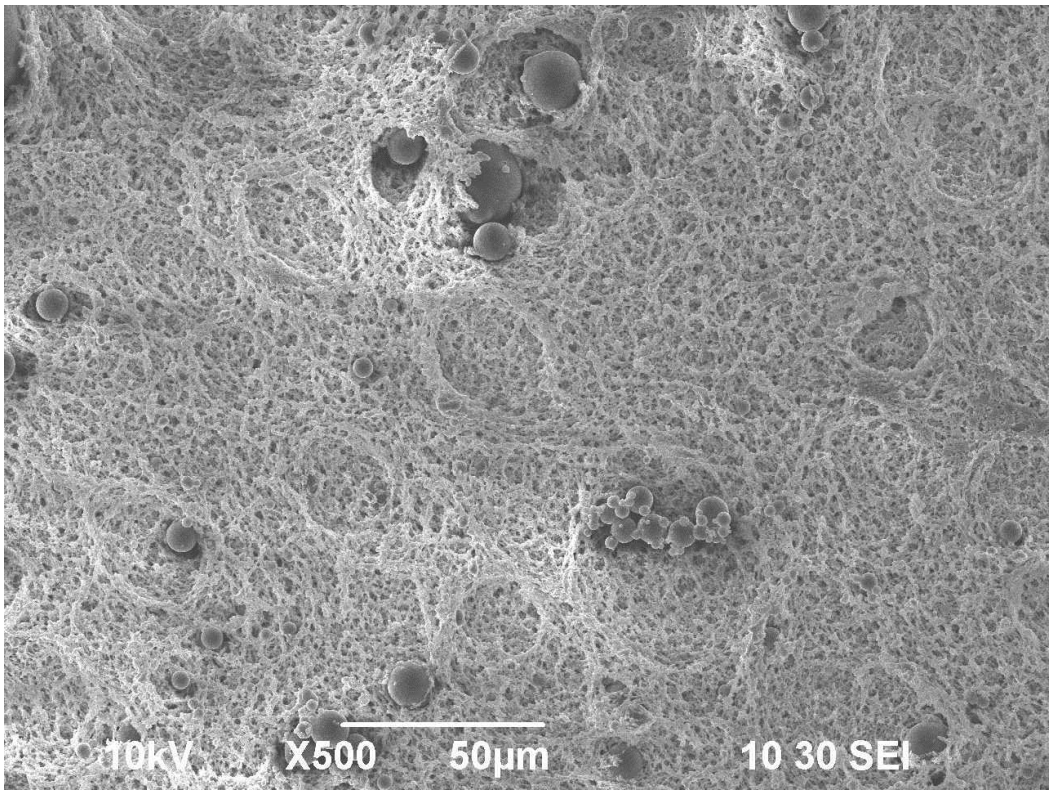
Рисунок 27 – Логарифмические зависимости вязкости 27,1%-го раствора полимерной смеси Ф-42В : САН = 10:90 в ДМФА от скорости сдвига при 22°С (1) и 31°С (2).

Согласно полученным данным, все растворы исследованных полимеров и их смесей представляют собой псевдопластичные жидкости, вязкость которых снижается при повышении скорости сдвига. Как и следовало ожидать, вязкость всех полимерных растворов снижается при повышении температуры. По величине максимальной ньютоновской вязкости η_o растворы исследованных полимеров располагаются в ряд: САН (η_o=0,6) > Ф-42 (η_o=0,4) > ПС (η_o=0,3). Это объясняется как разными гибкостью полимерной цепи и термодинамическим сродством по отношению к растворителю, так и разной молекулярной массой полимеров. По этим показателям они располагаются идентично приведённому выше ряду. При этом растворы Ф-42 и ПС в области умеренных градиентов скорости (до значений $\lg \gamma \sim 1{,}5\ldots1{,}6$) обладают сравнительно устойчивой структурой, в то время как разрушение структуры раствора САН начинается уже при величине $\lg \gamma \sim 1$.

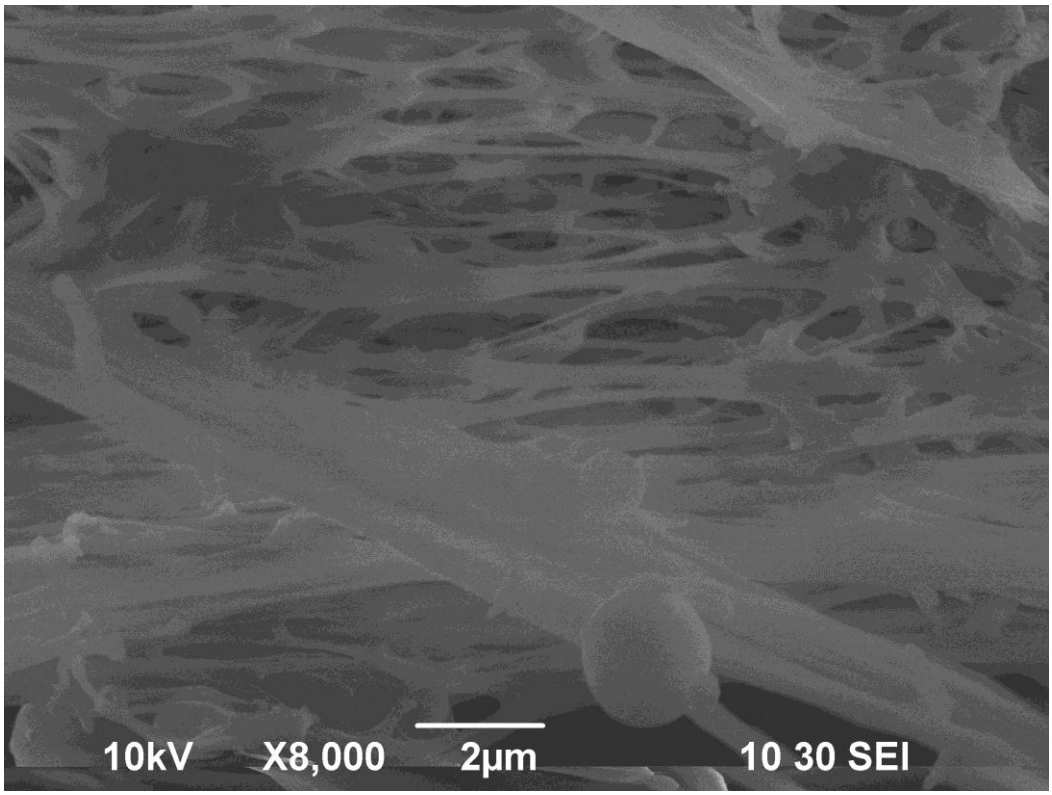
Наименьшей устойчивостью структуры в изученной области градиентов скорости обладают растворы САН (изменение вязкости составляет 3,37 Па·с), а также смеси с САН и ПС с высоким их содержанием (от 50% и более). У эквимассовых растворов смесей полимеров как в случае системы Ф-42В : ПС, так и в случае системы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

Очевидно, что частичная совместимость или несовместимость полимеров в смесях различного состава, с которыми связаны выявленные различия в стабильности структуры растворов, могут оказать влияние на условия переработки растворов методом электроформования и надмолекулярную структуру материалов.

С целью характеристики структуры, которая формируется при отвердевании полимерных смесей, методом сканирующей электронной микроскопии были исследованы плёнки, сформованные из растворов смесей полимеров различного состава (рисунки 28-31).

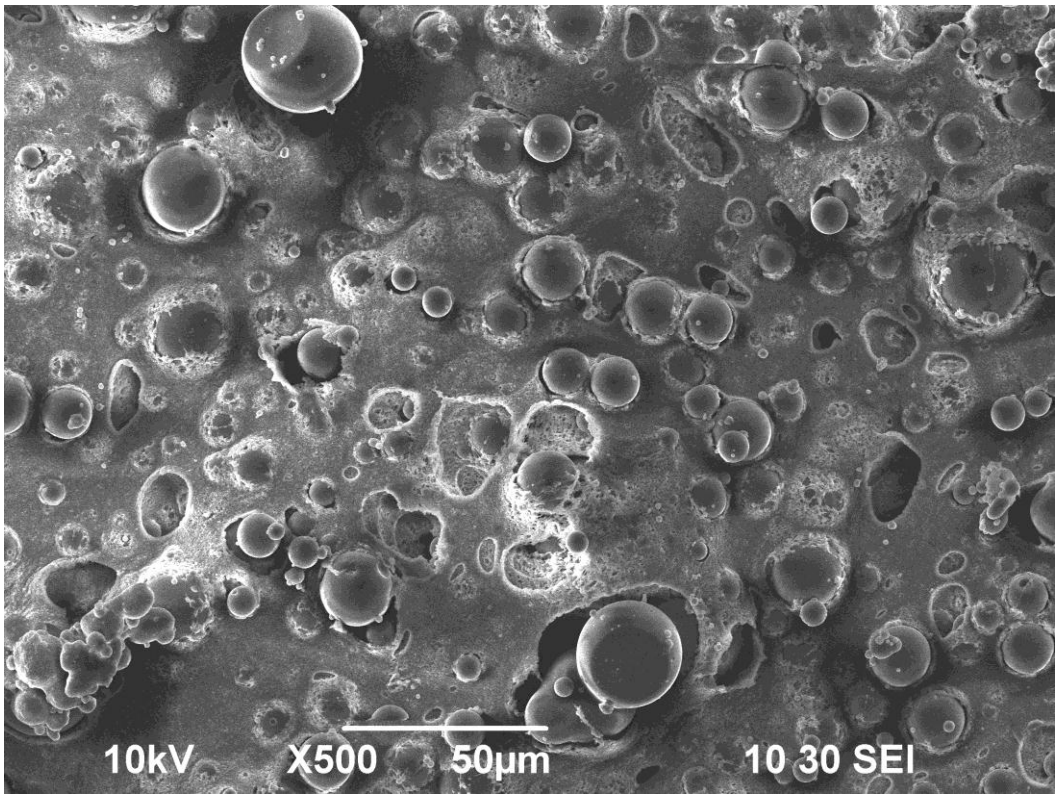


(a)

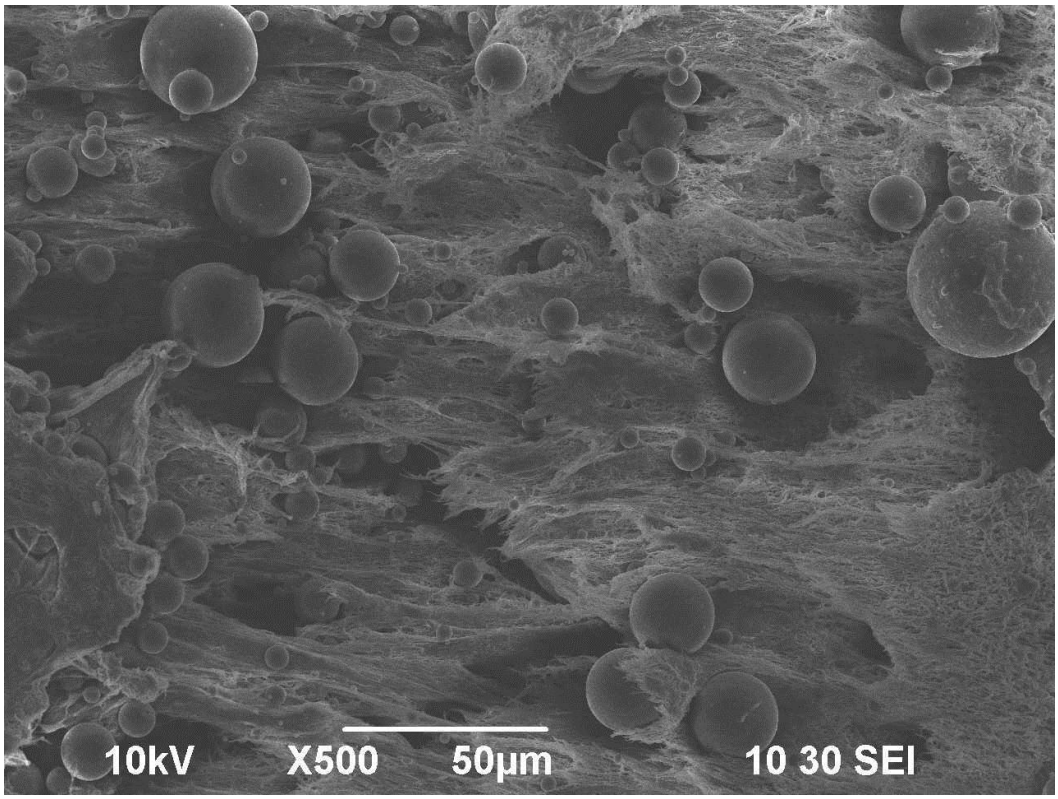


(b)

Рисунок 28 – Поверхность (a) и срез (b) плёнки, сформованной из полимерной смеси Ф-42В : ПС в соотношении 90:10.

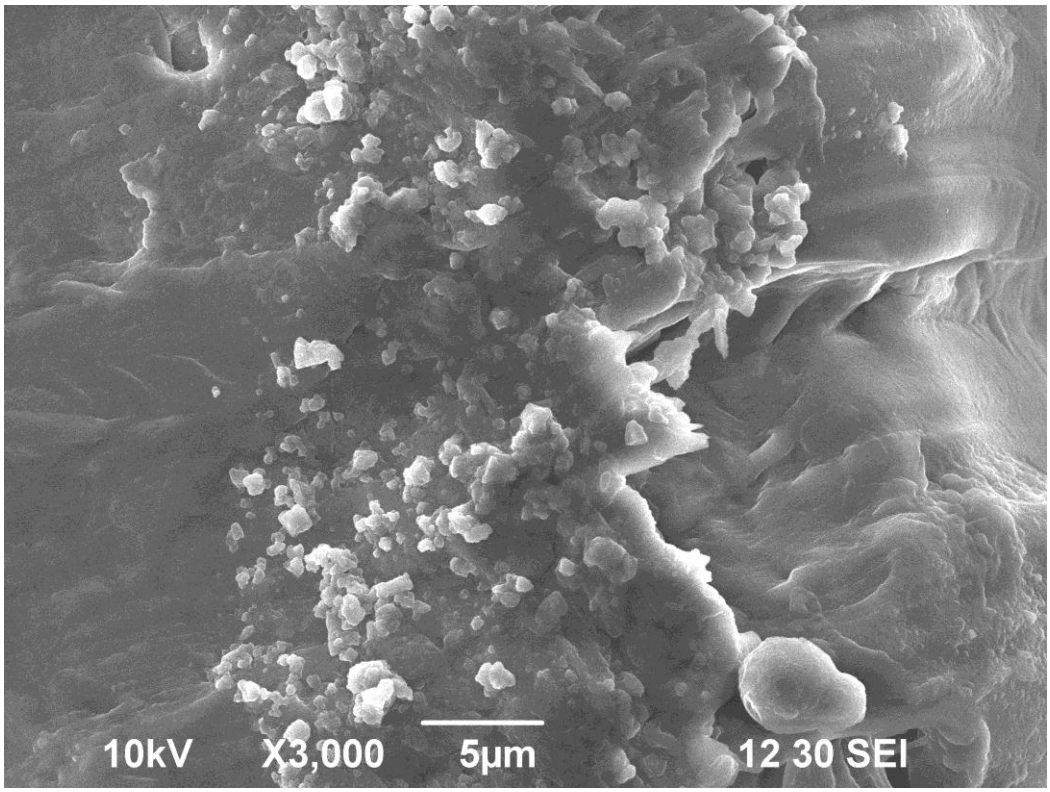


(a)

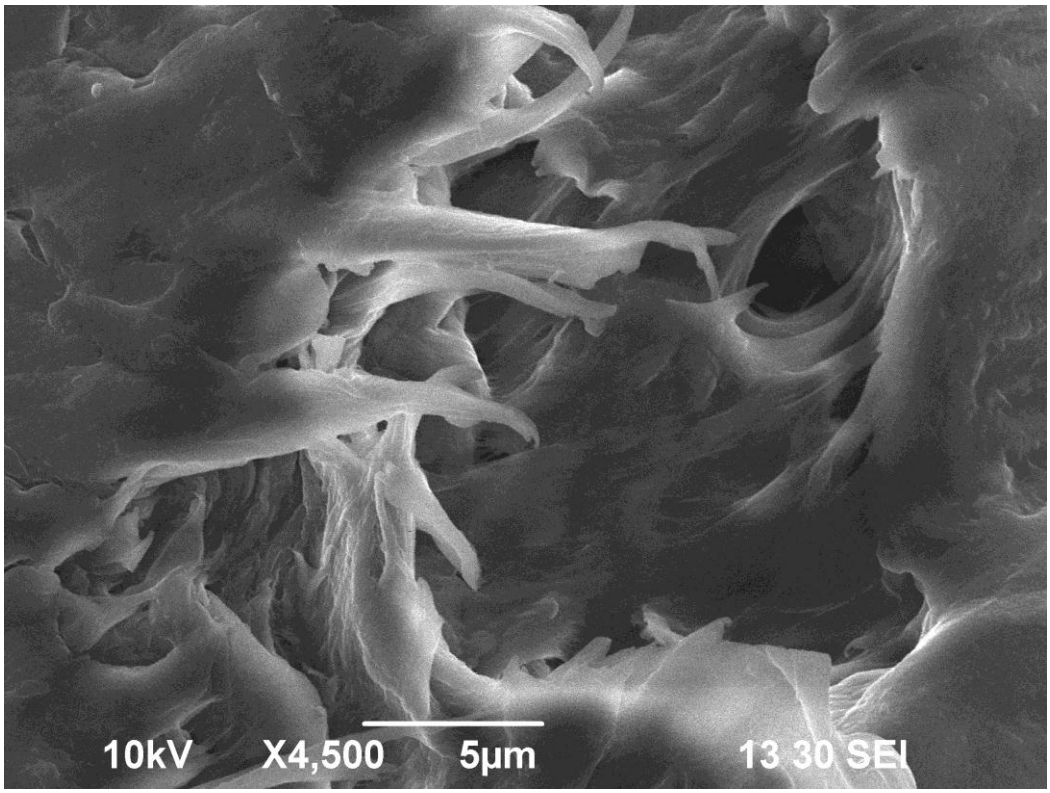


(b)

Рисунок 29 – Поверхность (a) и срез (b) плёнки, сформованной из полимерной смеси Ф-42В : ПС в соотношении 50:50.

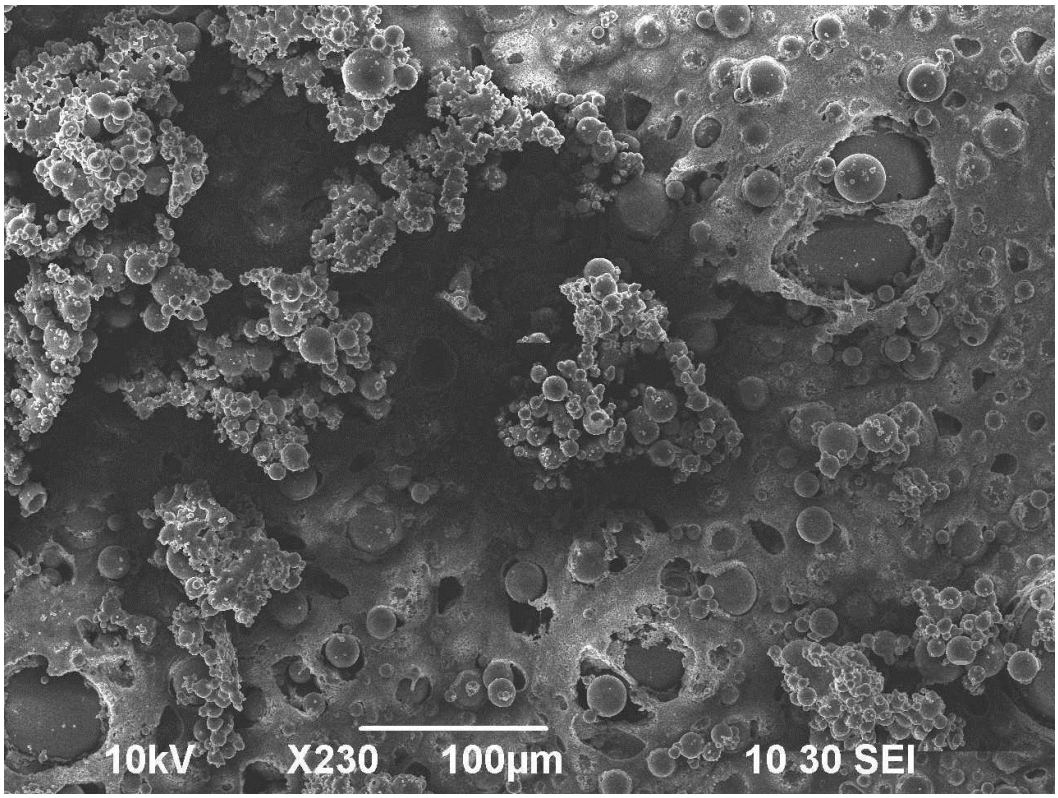


(a)

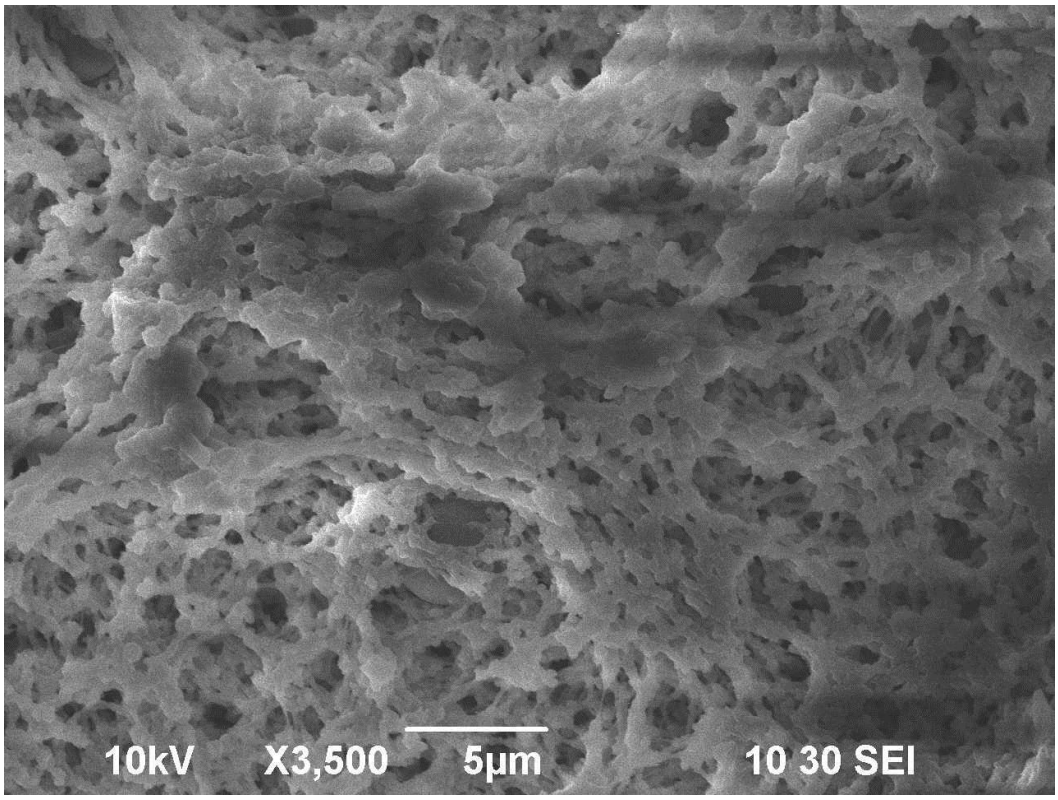


(b)

Рисунок 30 – Поверхность (a) и срез (b) плёнки, сформованной из полимерной смеси Ф-42В : САН в соотношении 90:10.



(a)



(b)

Рисунок 31 – Поверхность (a) и срез (b) плёнки, сформованной из полимерной смеси Ф-42В : САН в соотношении 50:50.

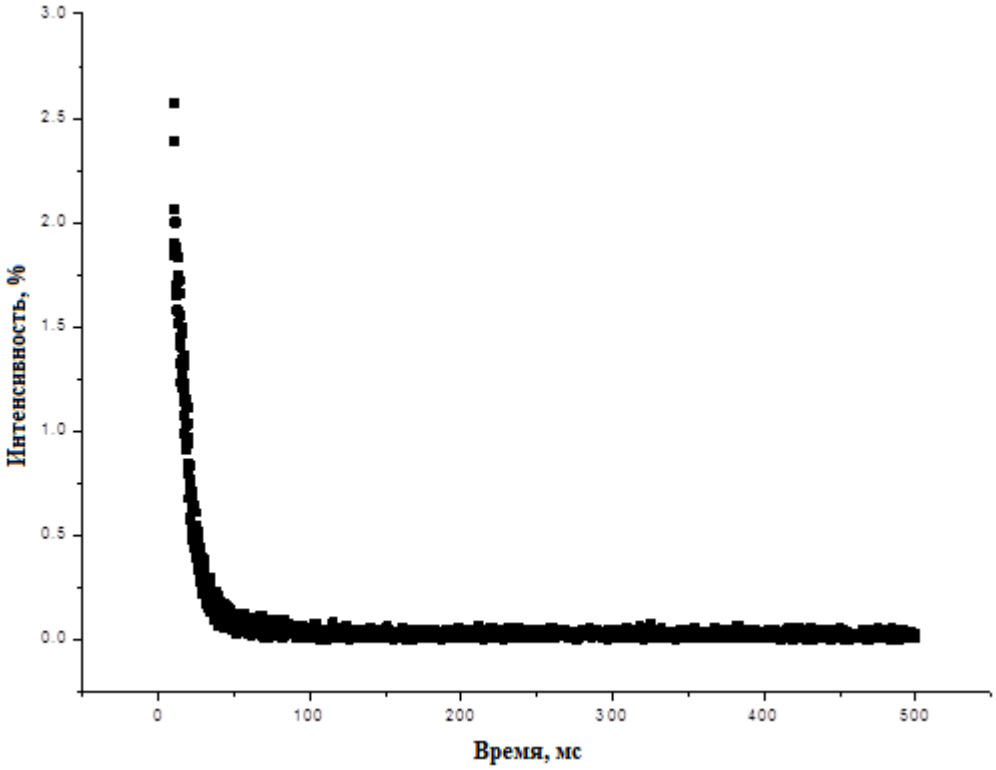
Как видно из рисунков 28-31, после отвердевания всех смесей происходит формирование неоднородной двухкомпонентной структуры в виде бусинок как

на поверхности (что придаёт ей шероховатость), так и внутри полимерного слоя, которая наиболее выражена у смесей Ф-42В с полистиролом. Структура, сформировавшаяся из смеси Ф-42В с САН также неоднородна, но для неё характерны большие различия размеров бусинок, что позволяет говорить о шероховатости такой поверхности на двух уровнях. Этим, очевидно, и обусловлены более высокие значения краевых углов смачивания у плёнок и волокнистых материалов из смесей Ф-42В с САН по сравнению с материалами из смесей Ф-42В с ПС аналогичного состава. Кроме того, у плёнок из смесей Ф-42-В с САН менее выражена неоднородность на срезе плёнки, особенно если количество добавки САН незначительно. Очевидно, это связано с бóльшим по сравнению с полистиролом сродством САН к Ф-42В и использованному растворителю, что было показано в разделе 2.1.2 при априорной оценке совместимости.

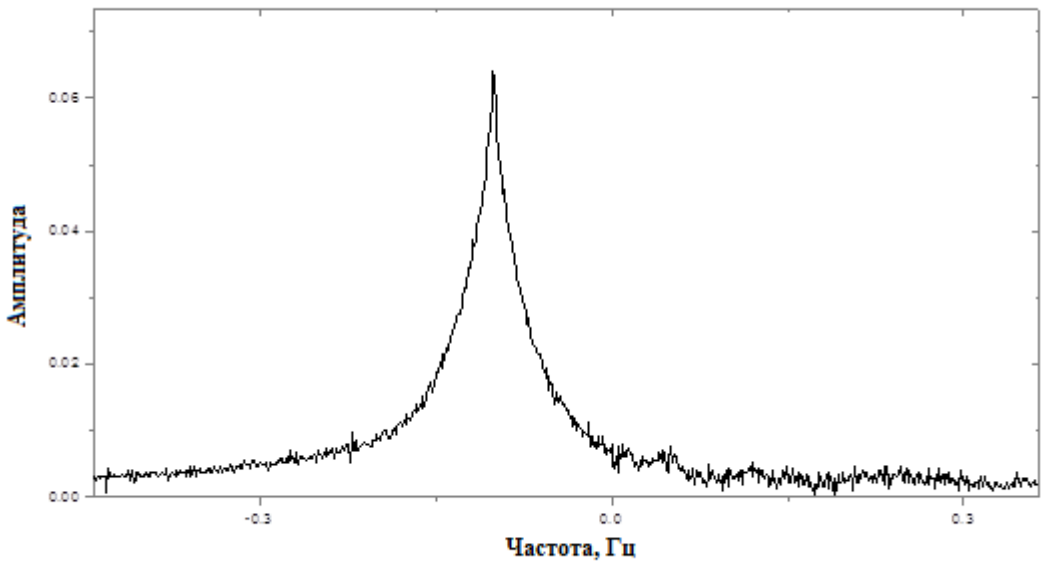
В связи с выводами, сделанным на основании выполненных расчётов и экспериментальных данных в разделе 2.1.2, о неполной совместимости или даже несовместимости компонентов в смесях полимеров и различиями в структуре, показанными на рисунках 28-31, представляло интерес оценить влияние компонентов и их соотношения на тонкую структуру материалов. Методом ЯМР-релаксометрии* был исследован ряд образцов, сформованных из смеси полимеров (рисунки 32-35).

---

* Исследования проведены на кафедре физики Поволжского государственного технологического университета под руководством проф. Ю.Б. Грунина, которому автор выражает благодарность за возможность их проведения и обсуждения полученных результатов.

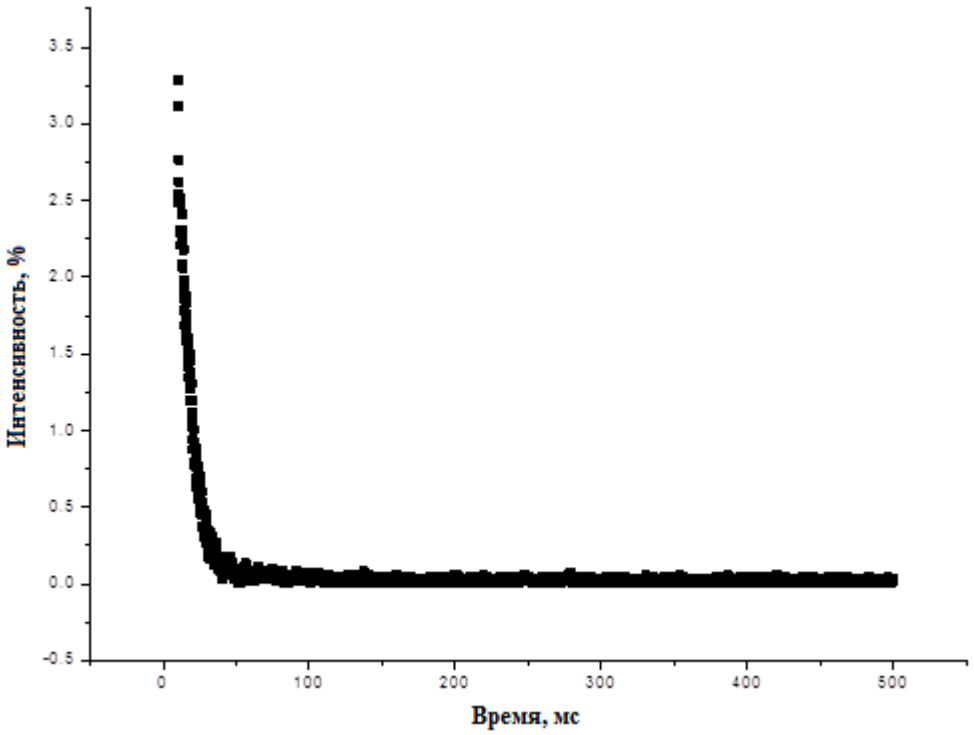


(a)

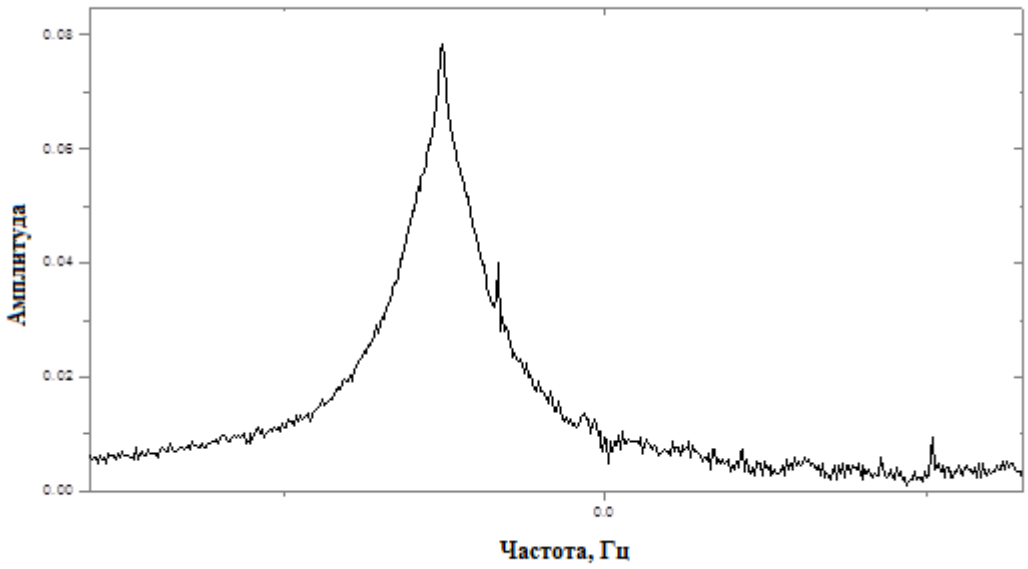


(b)

Рисунок 32 – Временной (a) и частотный (b) спад свободной индукции в образце Ф-42В : ПС (90:10)

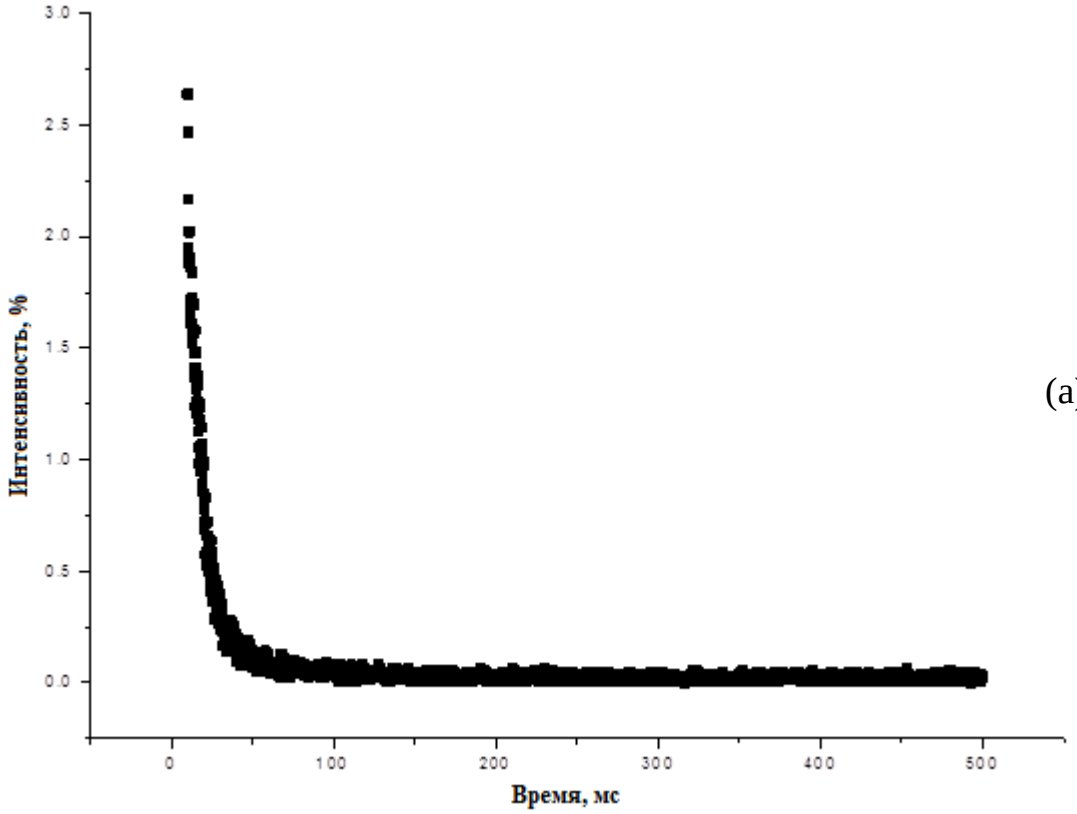


(a)

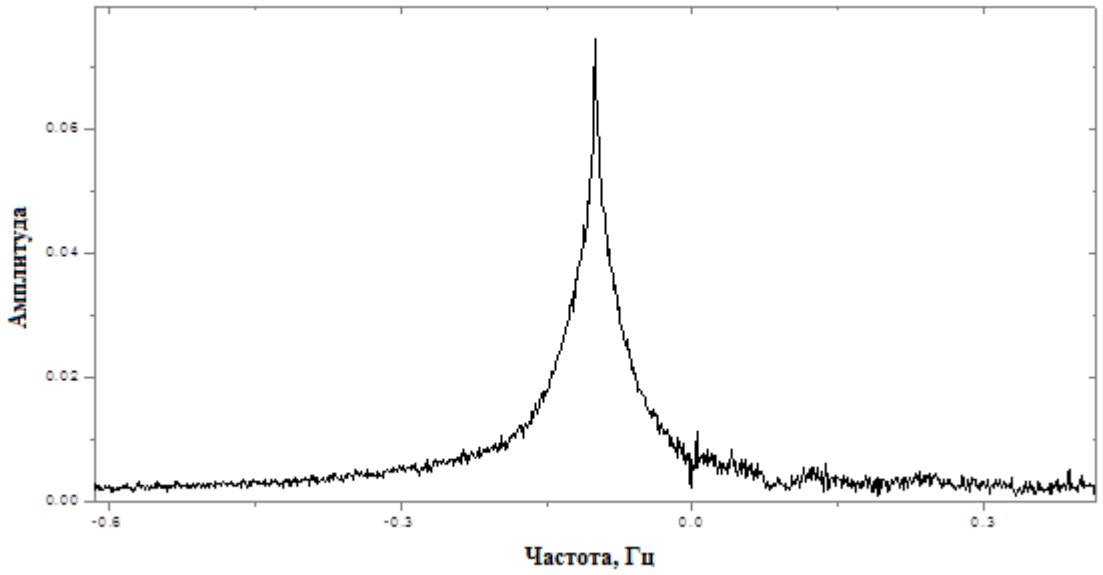


(b)

Рисунок 33 – Временной (a) и частотный (b) спад свободной индукции в образце Ф-42В : ПС (50:50).

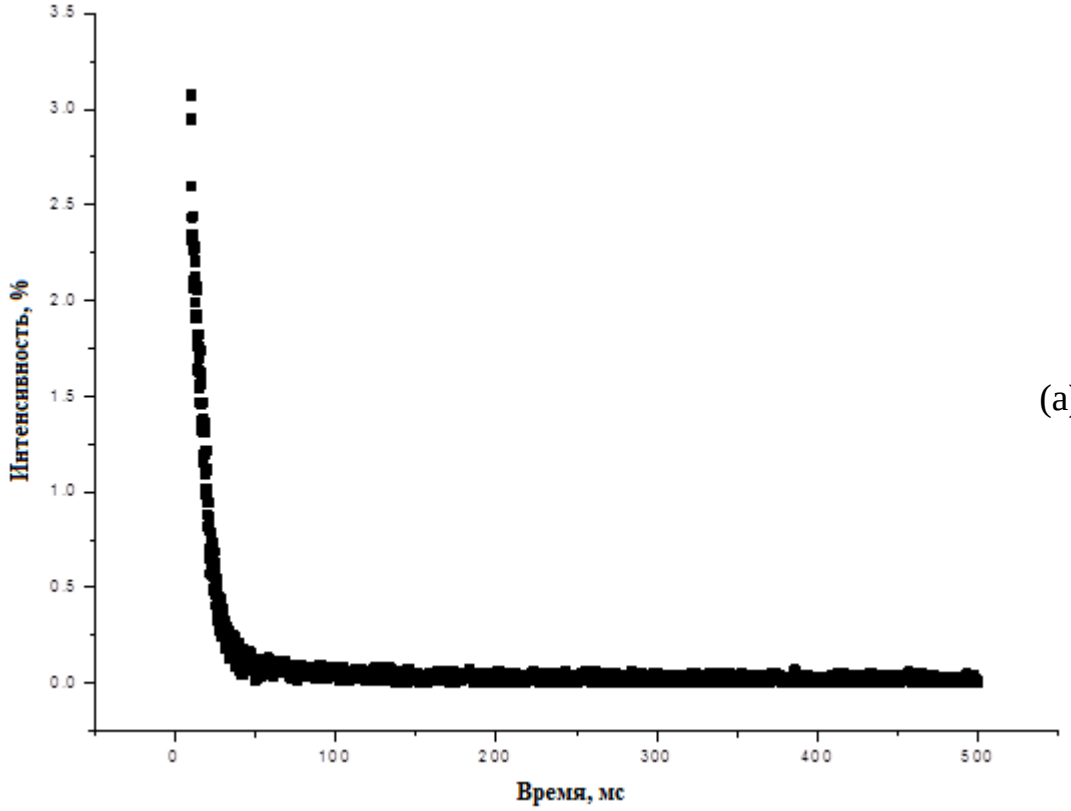


(a)

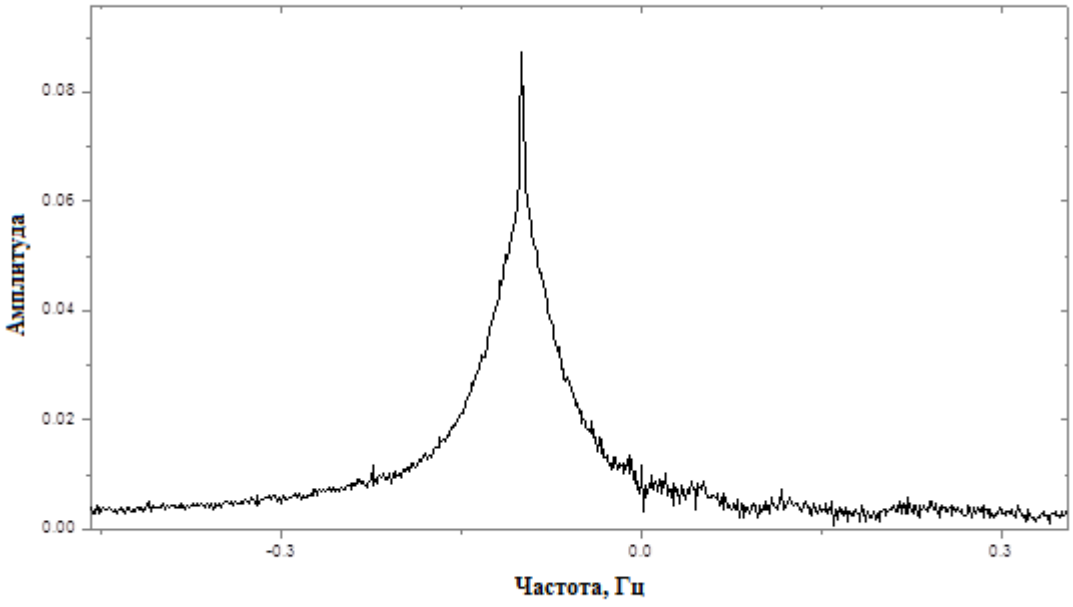


(b)

Рисунок 34 – Временной (a) и частотный (b) спад свободной индукции в образце Ф-42В : САН (90:10).



(a)



(b)

Рисунок 35 – Временной (a) и частотный (b) спад свободной индукции в образце Ф-42В : САН (50:50).

Для рассмотрения сигнала не во временном, а в частотном диапазоне, с помощью преобразования Фурье графики спада свободной индукции были

построены в координатах “амплитуда-время”. Узкий характер сигнала свидетельствует о том, что образцы содержат сравнительно подвижные протоны, обеспечивающие механизм диполь-дипольной релаксации.

Поскольку, согласно [173], площадь сигнала Фурье прямо пропорциональна числу протонов в образце, а ширина основания спектра зависит от числа активных центров, создающих локальные поля, и от содержания протонов, полученные спектральные характеристики полностью коррелируют с особенностями химического строения индивидуальных (со)полимеров и их смесей. Так, для смесей с высоким содержанием Ф-42В характерны более узкие спектры, так же, как и для смесей Ф-42В : САН по сравнению со смесями Ф-42В : ПС.

Нуль-методом получены значения результирующего времени спин-решёточной релаксации (таблица 8).

Таблица 8 - Спин-решёточная релаксация образцов нано- и субмикроволокнистых материалов, полученных электроформованием смесей полимеров различного состава

Состав	Соотношение компонентов	T_1, мс
Ф-42В : САН	90:10	302.0305
Ф-42В : САН	50:50	361.8813
Ф-42В : ПС	90:10	387.5712
Ф-42В : ПС	50:50	548.6935

Согласно полученным данным измерений спин-решёточной релаксации, наименьшим временем спин-решёточной релаксации обладают образцы из смеси полимеров Ф-42В и САН. Более низкие значения времён спин-решёточной релаксации, связанные с быстрым обменом спин-системы с решёткой, свидетельствуют о менее упорядоченной структуре. Очевидным является факт заметного влияния на формирование структуры как типа полимеров, так и их

соотношения в смесях, однако выявление причин таких различий в структуре требует проведения дополнительных исследований.

2.2 Получение нано- и субмикроволокон из индивидуальных полимеров и их смесей методом электроформования [174-176]

Проведённые исследования динамической вязкости растворов смесей полимеров в ДМФА показали, что по своим реологическим характеристикам концентрированные растворы отвечают требованиям к формовочным растворам. Однако исследуемые растворы смесей Ф-42В : ПС и Ф-42В : САН со временем расслаиваются, что свидетельствует о неполной совместимости компонентов в концентрированных растворах. Для точной оценки времени расслаивания приготовленные растворы различной концентрации выдерживали в течение различного времени с визуальным контролем их однородности (таблица 9).

Таблица 9 – Характеристика устойчивости растворов индивидуальных полимеров во времени и их поверхностного натяжения

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

Наименее устойчивыми оказались системы с эквимассовым соотношением полимеров, расслаивание которых происходило в течение 10-15 мин. Наиболее устойчивыми оказались композиции с соотношением Ф-42В-ПС и Ф-42В-САН, равным 90:10, не расслаивающиеся в течение суток, что позволяет говорить о технологической совместимости этих полимеров в растворах такого состава.

Согласно [55, 145], желательно чтобы величина поверхностного натяжения растворов, перерабатываемых методом электроформования, не превышала 50 мН/м. При определении поверхностного натяжения растворов индивидуальных полимеров и их смесей (таблица 9) было установлено, что величины поверхностного натяжения всех растворов являются приемлемыми для переработки их методом электроформования. При этом поверхностное натяжение растворов оказалось выше поверхностного натяжения чистого растворителя (таблица 2), а максимальной величиной поверхностного натяжения характеризуется раствор полистирола. В то же время, незначительная добавка САН позволяет снизить поверхностное натяжение раствора полимерной смеси Ф-42В : САН с соотношением 90:10 ниже значения поверхностного натяжения растворов обоих используемых полимеров, а добавка вместо САН полистирола в таком же количестве практически не увеличивает поверхностное натяжение по сравнению с поверхностным натяжением раствора индивидуального Ф-42В. Подобный эффект наблюдается и при добавлении небольшого количества (10% масс.) Ф-42В к полистиролу и САН – поверхностное натяжение растворов таких смесей ниже, чем эквимассовых смесей, несмотря на то, что по сравнению с эквимассовыми в этих смесях значительно выше содержание компонента, растворы которого в чистом виде обладают бóльшим значением поверхностного натяжения.

Регулирование электропроводности концентрированных растворов индивидуальных полимеров и их смесей, предназначенных для применения в ЭФВ-процессе, осуществляется, как правило, введением растворимых электролитов. Для повышения электропроводности исходных растворов в качестве добавки был использован хлорид аммония (рисунки 36, 37).

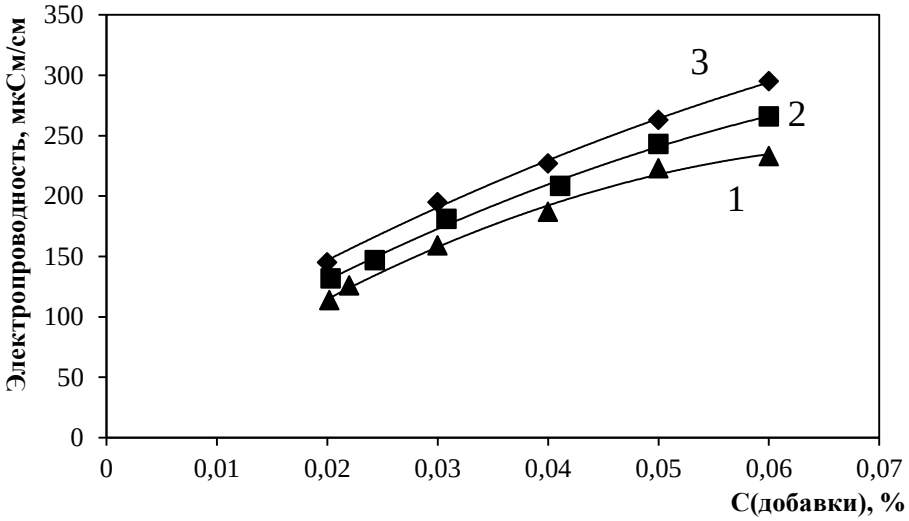


Рисунок 36 – Зависимость электропроводности растворов смесей Ф-42В с полистиролом от количества добавки (NH_4Cl): Ф-42В : ПС = 90:10 (1); Ф-42В : ПС = 50:50 (2); Ф-42В : ПС = 10:90 (3).

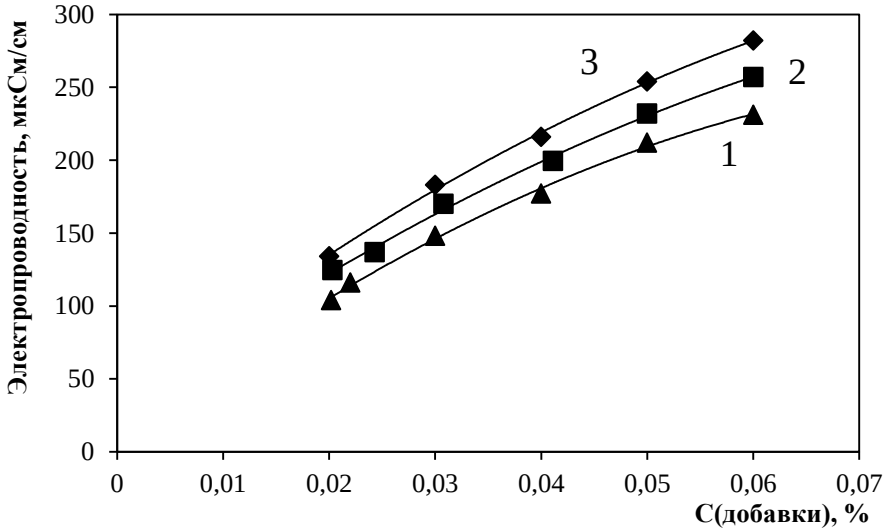


Рисунок 37 – Зависимость электропроводности растворов смесей Ф-42В с САН от количества добавки (NH_4Cl): Ф-42В : САН = 90:10 (1); Ф-42В : САН = 50:50 (2); Ф-42В : САН = 10:90 (3).

Установлено, что природа используемых полимеров оказывает незначительное влияние на электропроводность растворов. Так, при увеличении содержания в смеси фторопласта электропроводность раствора незначительно снижается. Можно предположить, что при наличии в системе фторопласта происходит ион-дипольное взаимодействие между электроотрицательными

атомами фтора и катионами аммония, вследствие чего часть ионов блокируется в агрегатах полимера.

Электропроводность растворов, содержащих полистирол, несколько выше, чем растворов, в которых вместо полистирола используется САН. По-видимому, NH_4Cl индуцирует возникновение мгновенного диполя на молекулах неполярного полистирола вследствие воздействия индукционных сил. Сильнополярные нитрильные группы, содержащиеся в САН, наоборот, незначительно ухудшают электропроводность, но, тем не менее, она снижается не столь существенно, как в случае фторопласта.

Поскольку одной из важнейших характеристик, определяющих функциональную активность нановолокнистых материалов, является диаметр волокон, была исследована зависимость диаметра волокон от концентрации растворов индивидуальных полимеров и их смесей (рисунки 38 – 41). При этом диапазон концентраций для растворов подбирался так, чтобы он практически весь находился выше установленных в разделе 2.1.3 значений концентрации кроссовера, что, как уже говорилось, является важным с точки зрения обеспечения стабильности процесса.

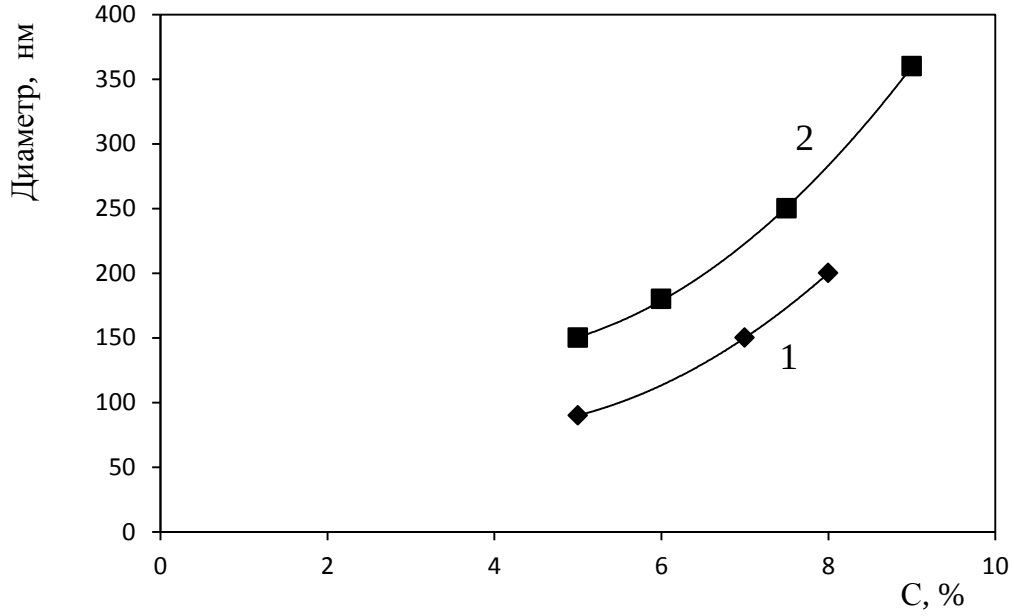


Рисунок 38 – Зависимость диаметра волокон Ф-42В (1) и смеси Ф-42В : ПС = 90:10 (2).

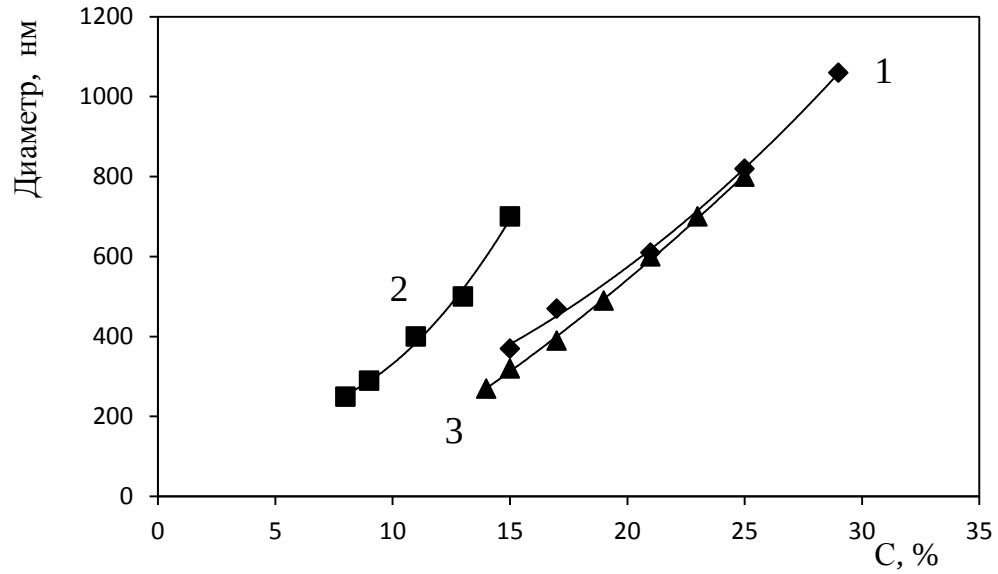


Рисунок 39 – Зависимость диаметра волокон ПС (1) и смесей Ф-42В : ПС = 50:50 (2) и Ф-42В : ПС = 10:90 (3).

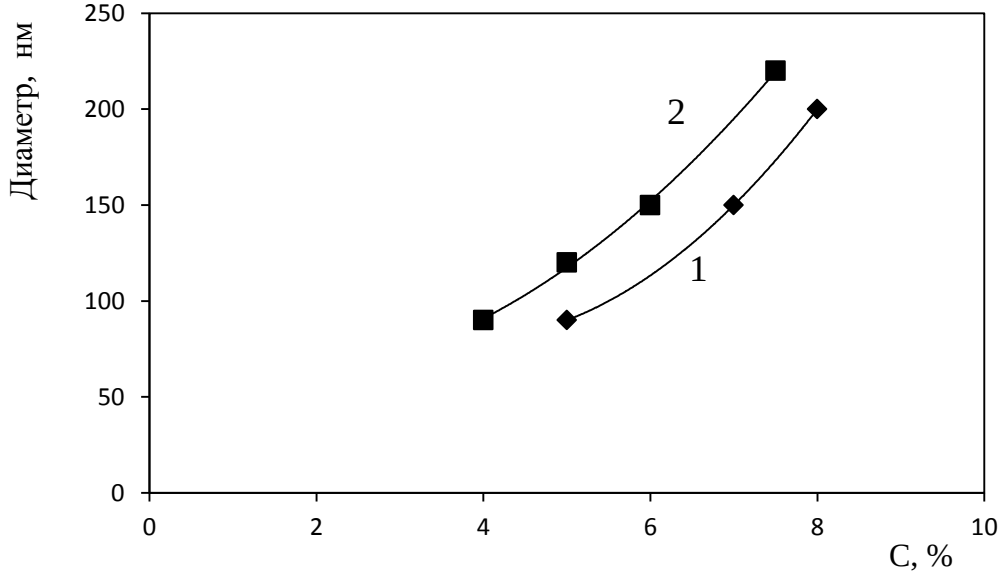


Рисунок 40 – Зависимость диаметра волокон Ф-42В (1) и смеси Ф-42В : САН = 90:10 (2).

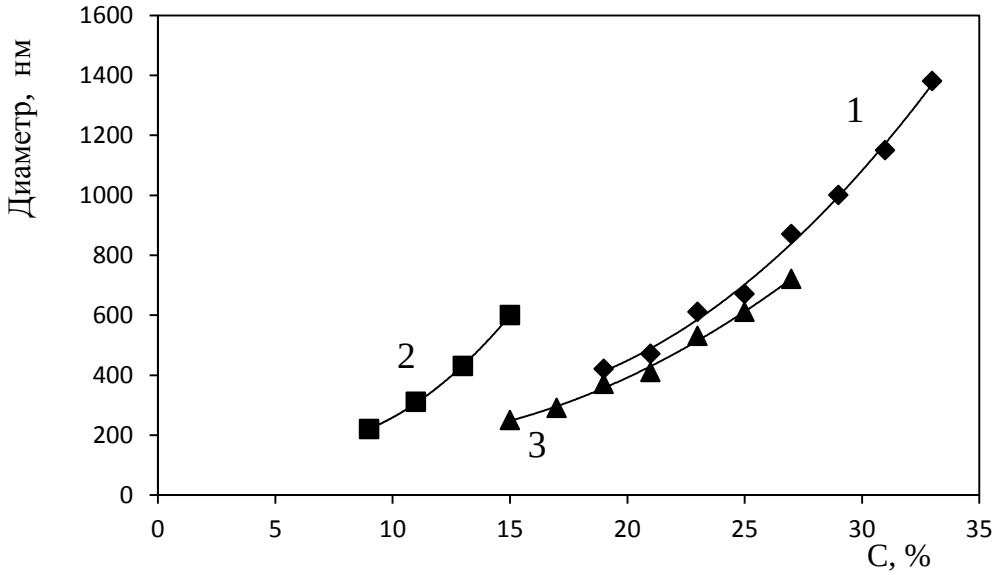


Рисунок 41 – Зависимость диаметра волокон САН (1) и смесей Ф-42В : САН = 50:50 (2) и Ф-42В : САН = 10:90 (3).

Добавка к Ф-42В незначительного количества полистирола или САН приводит к повышению диаметра получаемых волокон, что более выражено в случае полистирола, и менее – в случае САН, так как раствор полистирола даёт волокна бóльшего диаметра по сравнению с раствором САН такой же концентрации.

Незначительная добавка Ф-42В к полистиролу или САН, наоборот, позволяет снизить диаметр получаемых волокон, особенно в случае САН.

На основании проведённых исследований свойств используемых в работе полимеров и растворителя, а также рекомендаций производителя установки бескапиллярного электроформования Nanospider™ NS LAB 200S [145] были определены параметры процесса электроформования для получения образцов нано- и субмикроволокнистых материалов (таблица 10).

Минимальной скорости подложки оказалось недостаточно для наработки требуемого слоя нано- и субмикроволокон, поэтому электроформование осуществлялось в 2 прохода.

С целью обеспечения возможности последующего сравнения полученных материалов и выбора материала с лучшими характеристиками при формовании

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

Таблица 10 - Параметры процесса бескапиллярного электроформования

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

2.2.1 Исследование свойств нано- и субмикроволокнистых материалов из индивидуальных полимеров и их смесей [177, 178]

С целью установления взаимосвязи между составом формовочных растворов, условиями формования и качественными показателями нановолокнистых материалов, методом сканирующей электронной микроскопии были определены средний диаметр полученных волокон и изучена морфология волокнистых материалов, полученных методом электроформования (рисунки 42-44*).

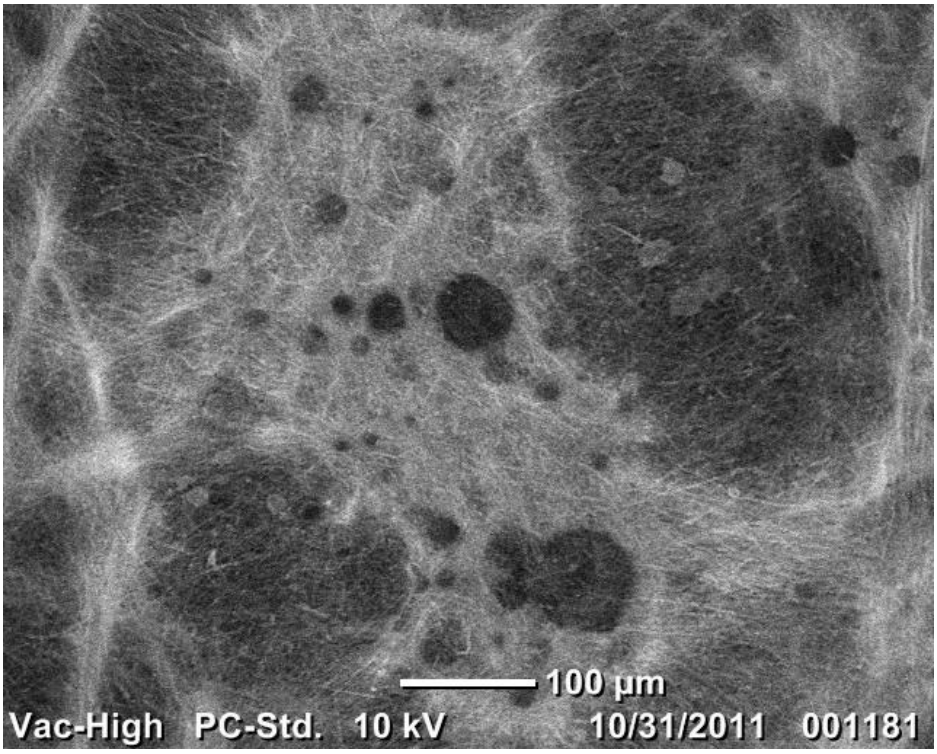


Рисунок 42 – Волокна из раствора Ф-42, сформованные при напряжении 60 кВ.

* Под нановолокнами на рисунках просматриваются волокна материала подложки, их диаметр составляет 14-18 мкм.

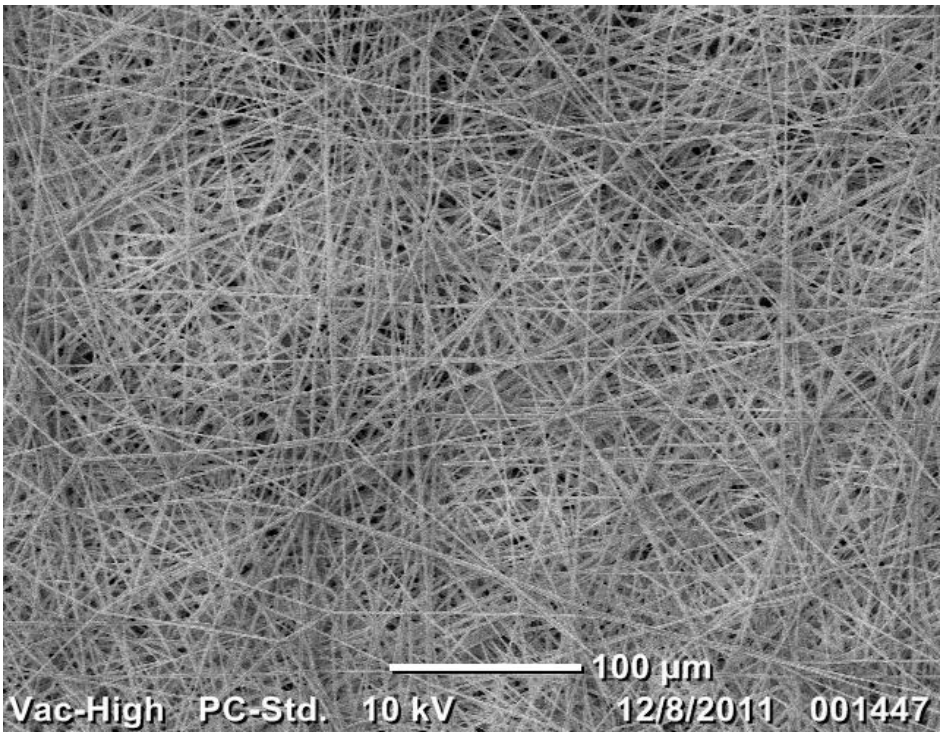


Рисунок 43 – Волокна из раствора полистирола, сформованные при напряжении 60 кВ.

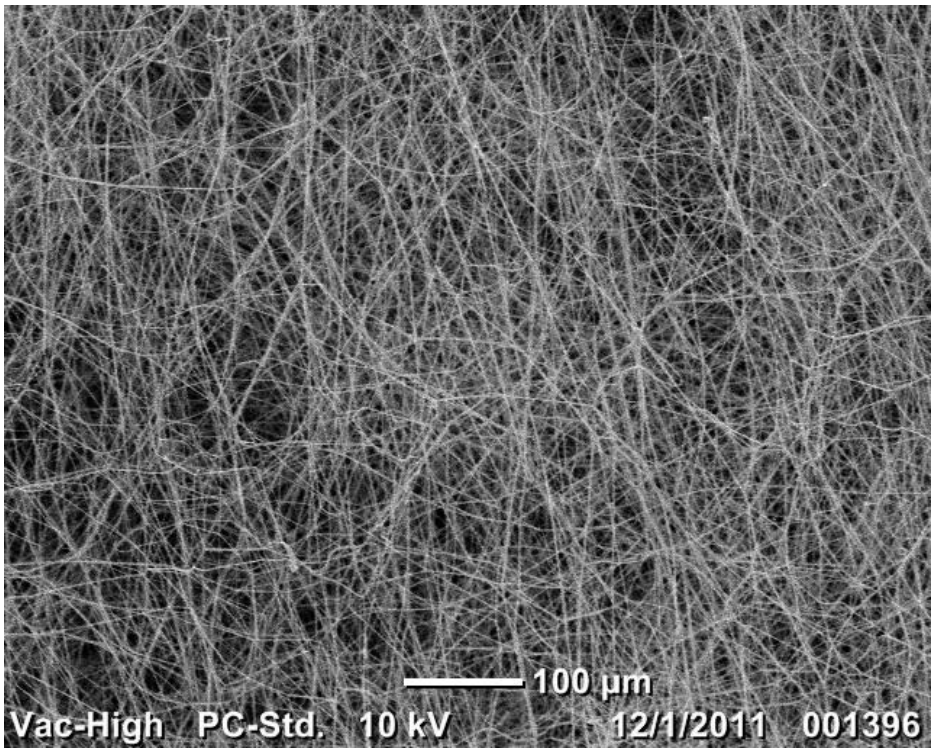


Рисунок 44 – Волокна из раствора САН, сформованные при напряжении 60 кВ.

Согласно полученным данным (рисунок 42), волокнистый материал, сформованный из раствора Ф-42В, имеет сравнительно большое количество дефектов, так называемых «электроспреев» (брызг полимерного раствора, образующихся в процессе электроформования и оседающих на подложку вместе с волокнами). Переработка растворов индивидуальных полимеров - полистирола и САН - не приводит к образованию большого количества электроспреев, но сами материалы имеют недостатки (хрупкость и большой диаметр волокон), о которых упоминалось выше.

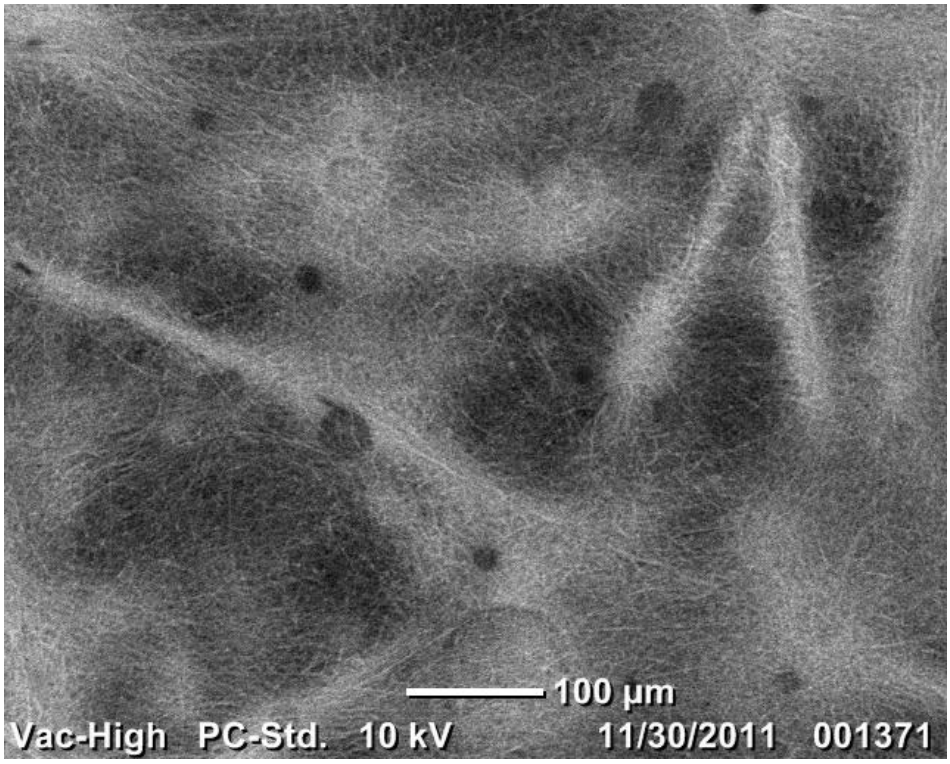


Рисунок 45 – Волокна из раствора смеси Ф-42В : ПС в соотношении 90:10, сформованные при напряжении 60 кВ.

Формование раствора смеси Ф-42В и 10% полистирола позволяет существенно снизить дефектность получаемого материала (рисунок 45).

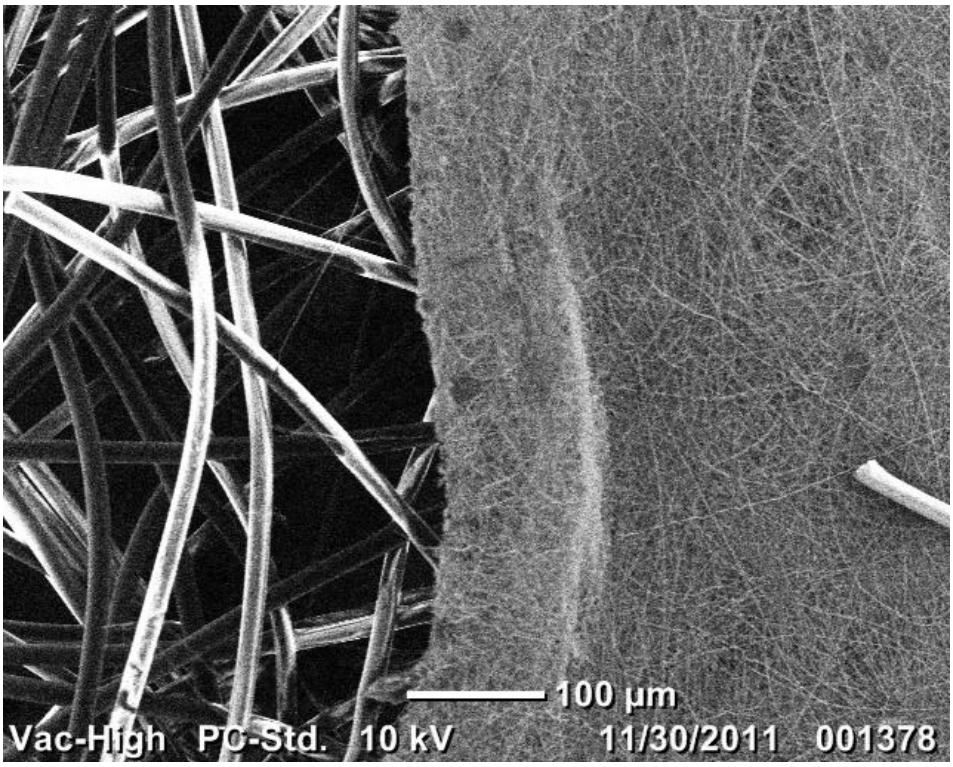


Рисунок 46 – Волокна из раствора смеси Ф-42В : ПС в соотношении 50:50, сформованные при напряжении 60 кВ (слева видны волокна материала, применявшегося в качестве подложки).

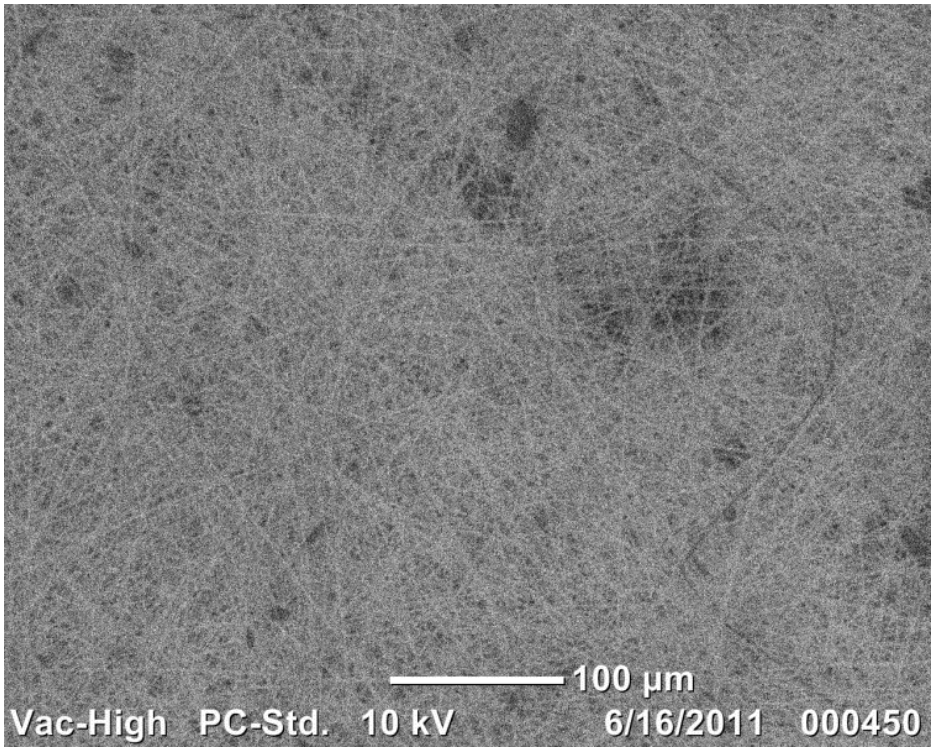


Рисунок 47 – Волокна из раствора смеси Ф-42В : ПС в соотношении 10:90, сформованные при напряжении 60 кВ.

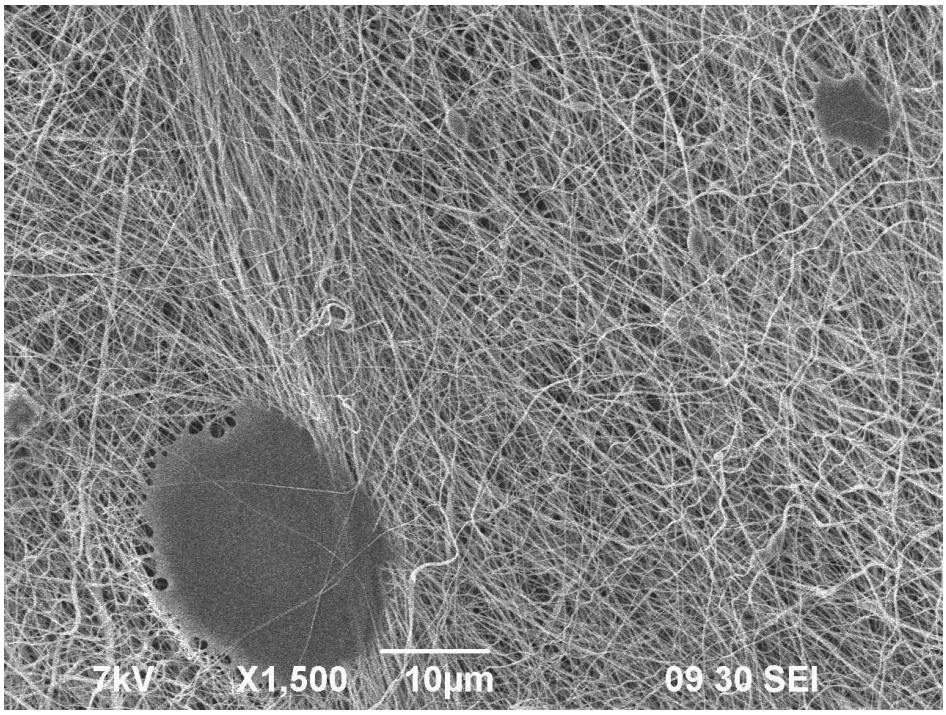


Рисунок 48 – Волокна из раствора смеси Ф-42В : САН в соотношении 90:10, сформованные при напряжении 60 кВ.

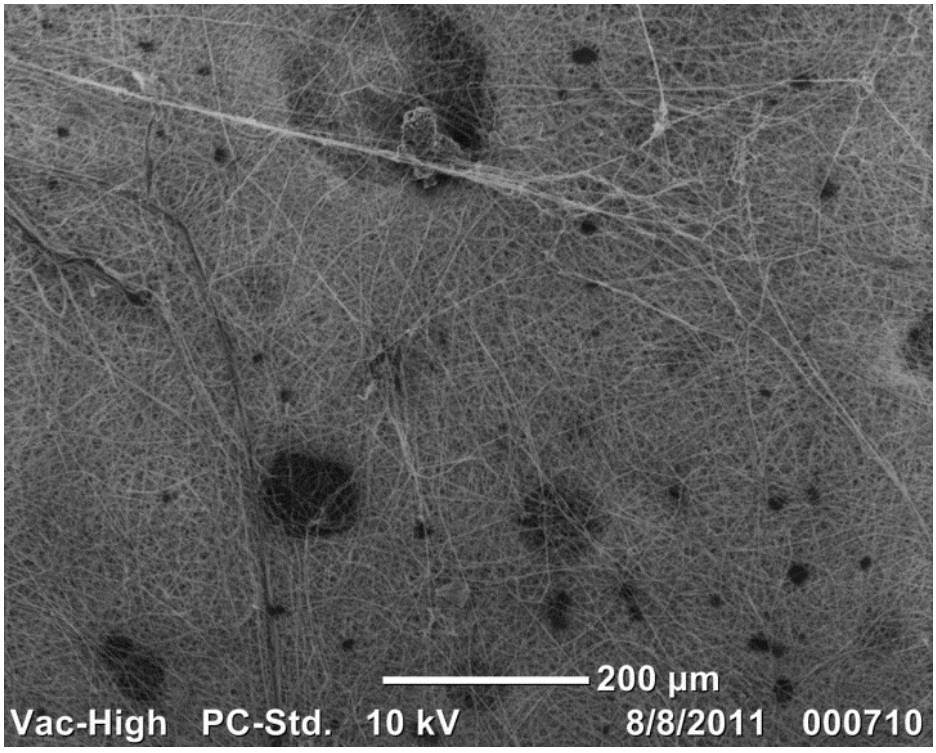


Рисунок 49 – Волокна из раствора смеси Ф-42В : САН в соотношении 50:50, сформованные при напряжении 60 кВ.

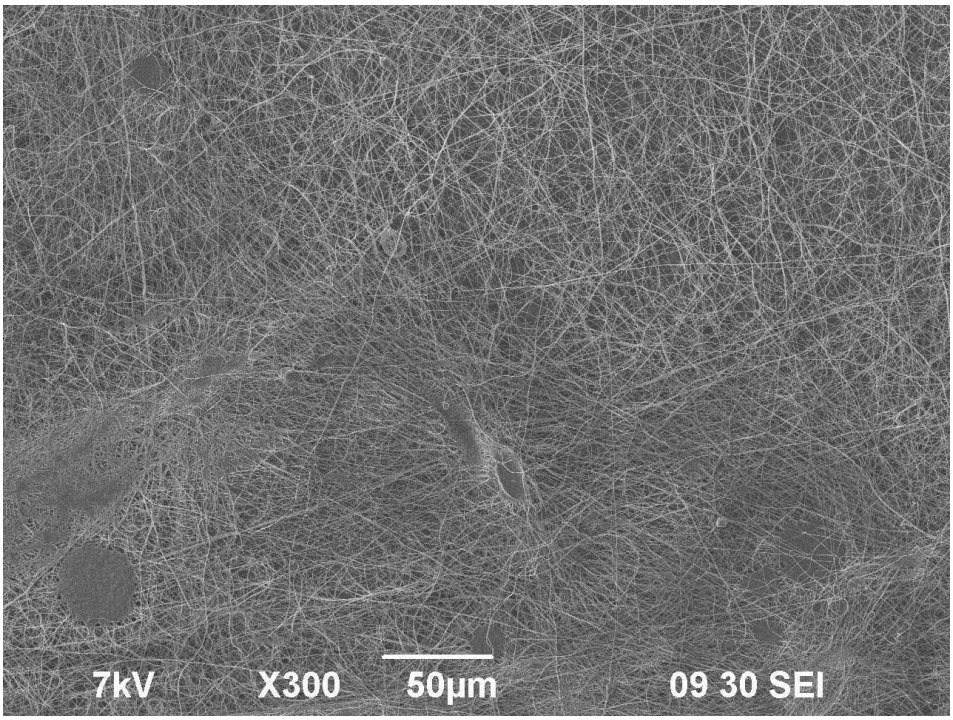


Рисунок 50 – Волокна из раствора смеси Ф-42В : САН в соотношении 10:90, сформованные при напряжении 60 кВ.

Как видно из рисунков 45-50, формование растворов смесей Ф-42В и САН, как и смесей Ф-42В с полистиролом позволяет снизить количество дефектов. В то же время, при увеличении продолжительности процесса электроформования растворов с высоким содержанием САН или полистирола, возрастает количество сгустков, захватываемых струнами формовочного электрода, а, следовательно, и электроспреев, осаждающихся на формуемый материал и образующих на нём дефекты. Негативный эффект после длительного процесса электроформования хорошо виден на рисунке 49.

Как было показано в литературном обзоре (с. 14-18), уровень гидрофобности волокнистых материалов определяется не только типом волокнообразующего полимера, но и структурой поверхности как отдельных волокон, так и материала в целом. Поэтому представляло интерес сравнить гидрофобные свойства полученных материалов со свойствами плёнок, полученных из полимерных растворов того же состава, которые применялись для электроформования (таблица 11).

Таблица 11 – Краевые углы смачивания плёнок и нано- и субмикроволокнистых материалов из индивидуальных полимеров и их смесей

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

Согласно полученным данным, краевые углы смачивания волокнистых материалов во всех случаях оказались существенно (на 30-40˚) выше, чем для плёнок того же полимерного состава. Это объясняется тем, что в отличие от плёнок, полученные нано- и субмикроволокнистые материалы обладают гораздо более развитой шероховатостью поверхности, причём как на микро-, так и на наноуровне, а это, как уже упоминалось, позволяет добиться супергидрофобности в случае применения гидрофобных полимеров [125].

С целью комплексной характеристики полученных нано- и субмикроволокнистых материалов была осуществлена оценка наиболее важных их свойств - поверхностной плотности, краевого угла смачивания, водоупорности, воздухопроницаемости и среднего диаметра волокон материалов из индивидуальных полимеров и систем Ф-42В : ПС и Ф-42В : САН (таблицы 12-14).

Таблица 12 – Средний диаметр волокон полученных материалов

Состав	Соотношение компонентов	Напряжение формования, кВ	Средний диаметр волокон, нм
Ф-42В	-	70	100-200
		60	100-200
ПС	-	70	800-1300
		60	1100-1400
САН	-	70	700-900
		60	900-1200
Ф-42В : ПС	90:10	70	150-300
		60	200-300
Ф-42В : ПС	50:50	70	350-400
		60	400-600
Ф-42В : ПС	10:90	70	600-700
		60	800-1000
Ф-42В : САН	90:10	70	100-200
		60	150-250
Ф-42В : САН	50:50	70	200-400
		60	300-500
Ф-42В : САН	10:90	70	500-700
		60	600-800

Таблица 13 – Свойства растворов и материалов из Ф-42В, ПС и их смесей

Свойства растворов				Напряжение формования, кВ	Свойства полученных материалов			
Полимер(ы)	Соотношение компонентов	Концентрация, %	Вязкость, Па×с		Пов. плотность, г/м^2	КУС, °	Водоупорность, кПа	Воздухопроницаемость, л/м^2/с
Ф-42В	-	7	1,42	70	1,22	125 - 130	9,8 – 11,6	95-102
				60	1,06	120 - 125	13,8-15,1	100-105
ПС	-	29,8	1,41	70	5,59	120	6,9-7,9	280-290
				60	4,74	115	7,6-8,6	310-330
Ф-42 : ПС	90:10	7,53	1,45	70	1,36	125 - 130	14,7-15,8	100-110
				60	1,28	125 - 130	17,6-18,3	115-120
Ф-42 : ПС	50:50	12,61	1,47	70	1,29	110 - 115	6,9-7,8	300-320
				60	1,24	115	9,8-10,6	190-210
Ф-42 : ПС	10:90	25,52	1,46	70	4,42	120 - 125	6,9-7,7	210
				60	3,68	125	8,6-9,3	230-240

Часть материалов обладает заниженными характеристиками, особенно если речь идёт о водоупорности и фильтрующей способности, что связано с наличием дефектов от электроспреев. Образующиеся склейки и сквозные отверстия изменяют воздухопроницаемость. Такие дефекты могут появляться как при отклонении параметров процесса электроформования от оптимальных, так и вследствие свойств применяемого раствора полимера – например, если он имеет слишком малую концентрацию [147].

Недостатком материалов, полученных из растворов индивидуальных полимеров - полистирола и САН,- является их хрупкость и значительный диаметр волокон, что негативно сказывается на водоупорности и эффективности фильтрации. Кроме того, такие материалы при высокой поверхностной плотности склонны к усадке и растрескиванию, что приводит к деформации готового материала и делает его непригодным к применению. Диаметр волокон,

сформованных из раствора САН, меньше, чем из раствора полистирола, и материалы менее хрупкие. Растворы полимерных смесей с большим содержанием полистирола и САН дают материалы с худшими показателями по сравнению с растворами полимерных смесей, содержащих значительное количество фторопласта с незначительной добавкой второго полимера, причём эти показатели ухудшаются с повышением содержания полистирола и САН. При этом полимерные смеси с содержанием полистирола и САН 50% и выше от общей массы полимеров, склонны к образованию сгустков в формовочной ванне, что приводит к повышению количества дефектов на формуемом материале за счёт электроспреев. Очевидно, образование сгустков является следствием как термодинамической несовместимости полимеров, так и их низкой технологической совместимости: полимерные смеси с высоким содержанием полистирола и САН расслаиваются гораздо быстрее смесей с высоким содержанием Ф-42В, что было показано в таблице 9.

Как видно из данных таблиц 13 и 14, наиболее качественными по комплексу исследованных свойств из материалов, полученных электроформованием Ф-42В, полистирола, САН и их смесей, являются материалы из смесей полимеров, содержащих 90% фторопласта Ф-42В и 10% полистирола или САН, полученные при напряжении 60 кВ. При этом материалы, полученные формованием системы Ф-42В : ПС, отличаются от материалов, полученных формованием системы Ф-42В : САН, меньшей прочностью и бóльшим увеличением диаметра волокон.

В отличие от раствора Ф-42В, использование раствора смеси Ф-42В с незначительной добавкой полистирола или САН позволяет получить материал с большей поверхностной плотностью и большей величиной среднего диаметра волокон, что положительно сказывается на прочностных характеристиках материала, повышает его водоупорность и воздухопроницаемость. Кроме того, существенно снижается количество дефектов в виде брызг полимерного раствора (электроспреев) на получаемом слое, что положительно сказывается на водоупорности материала и улучшает его фильтрующие характеристики. При

этом снижение напряжения с 70 кВ до 60 кВ при использовании того же полимерного раствора также позволяет повысить качество материала.

Таблица 14 – Свойства растворов и материалов из Ф-42В, САН и их смесей

Свойства растворов				Напряжение формования, кВ	Свойства полученных материалов			
Полимер(ы)	Соотношение компонентов	Концентрация	Вязкость раствора, Па×с		Пов. плотность, г/м^2	КУС, °	Водоупорность, кПа	Воздухопроницаемость, л/м^2/с
Ф-42В	-	7	1,42	70	1,22	125 - 130	9,8 – 11,6	95-102
				60	1,06	120 - 125	13,8-15,1	100-105
САН	-	30,54	1,44	70	4,50	115 - 120	7,8-8,8	400-410
				60	3,67	120	8,8-9,3	430-450
Ф-42:САН	90:10	7,62	1,46	70	1,21	115 - 120	9,9-11,8	105-111
				60	1,18	120 - 125	15,7-16,8	125-130
Ф-42:САН	50:50	13,37	1,43	70	1,50	120 - 125	5,9-6,9	235-270
				60	1,41	120 - 125	5,5-5,9	350-360
Ф-42:САН	10:90	27,1	1,46	70	2,9	120	5,5-6	380-390
				60	2,37	125	6,8-7,1	400-410

Широкий температурный интервал, в котором в качестве фильтрующих и сорбционноактивных применяются нановолокнистые материалы, делает необходимым характеристику термических свойств полученных материалов. Данные, полученные при термогравиметрическом анализе (ТГА) в воздушной среде сформованных нано- и субмикроволокнистых материалов, приведены на рисунках 51-59.

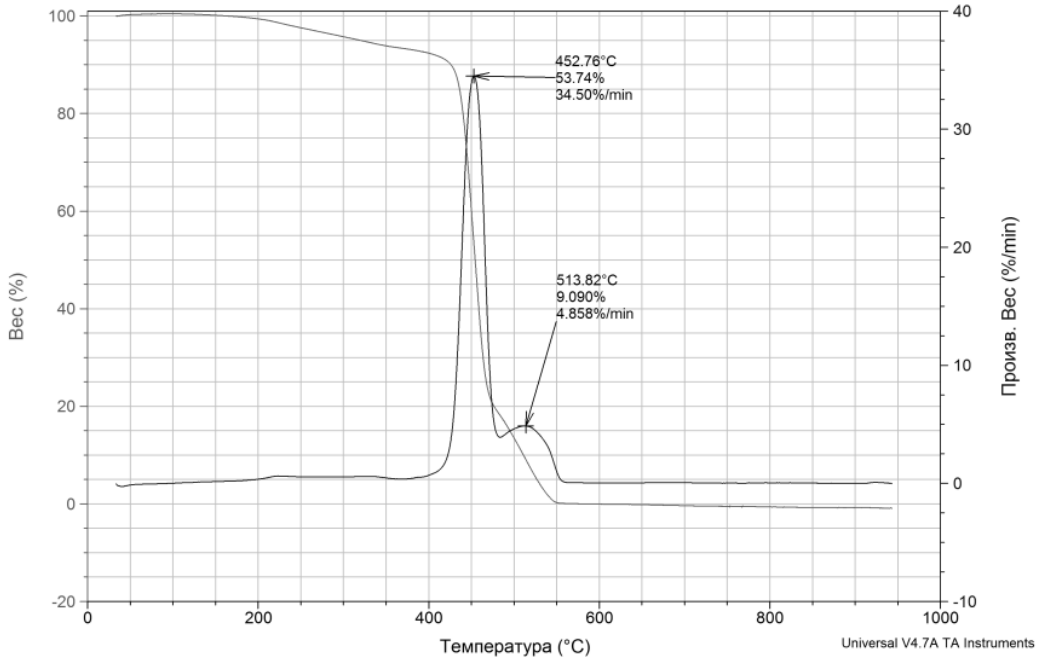


Рисунок 51 – ТГА-кривые материала, полученного из раствора Ф-42В, сформованного при напряжении 60 кВ.

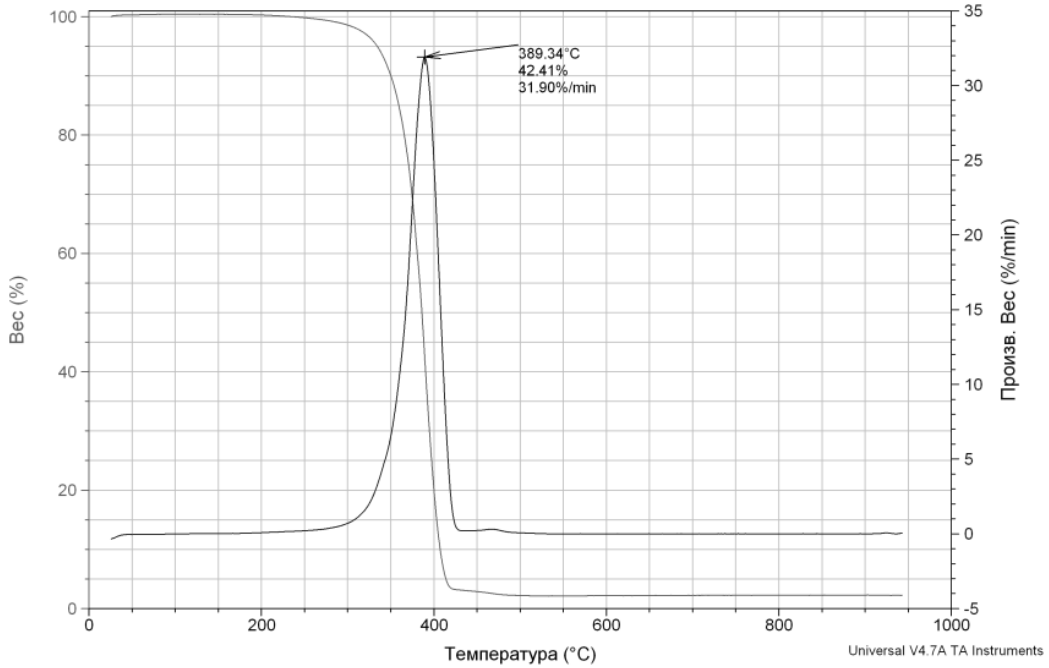


Рисунок 52 – ТГА-кривые материала, полученного из раствора ПС, сформованного при напряжении 60 кВ.

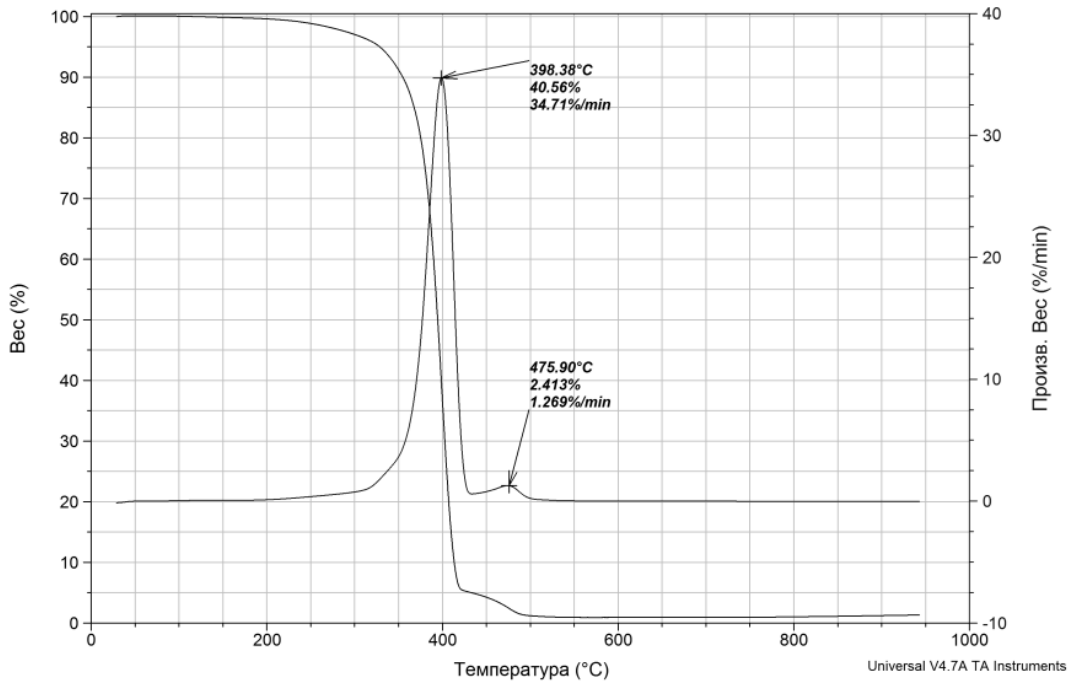


Рисунок 53 – ТГА-кривые материала, полученного из раствора САН, сформованного при напряжении 60 кВ.

Как видно из результатов ТГА для материалов из индивидуальных полимеров (рисунки 51-53), в отличие от кривой ТГА полистирола, имеющей унимодальный характер, кривые ТГА Ф-42В и САН, которые представляют собой сополимеры винилиденфторида с тетрафторэтиленом и стирола с акрилонитрилом, соответственно, имеют бимодальный характер. Очевидно, что на кинетике термолиза сказываются существенные различия в химическом строении элементарных звеньев полимерной цепи.

Наиболее стойким к температурному воздействию оказался фторсодержащий Ф-42В, далее следует САН, содержащий в своём составе порядка 25% масс. звеньев акрилонитрила, и, наконец, наименее стойким оказался полистирол.

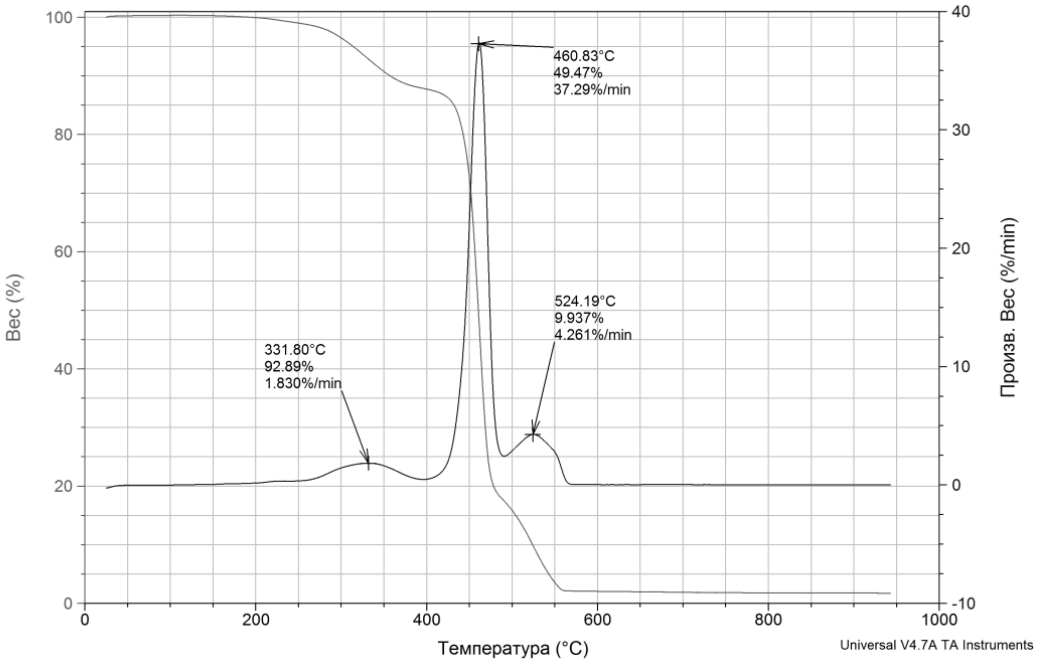


Рисунок 54 – ТГА-кривые материала, полученного из раствора смеси Ф-42В : ПС в соотношении 90:10, сформованного при напряжении 60 кВ.

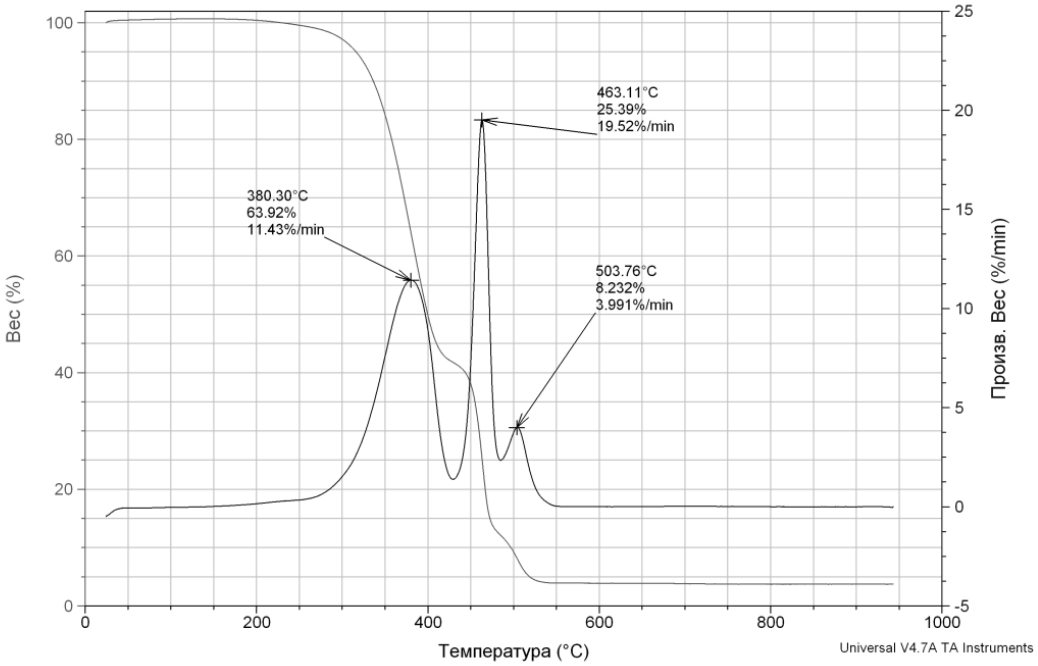


Рисунок 55 – ТГА-кривые материала, полученного из раствора смеси Ф-42В : ПС в соотношении 50:50, сформованного при напряжении 60 кВ.

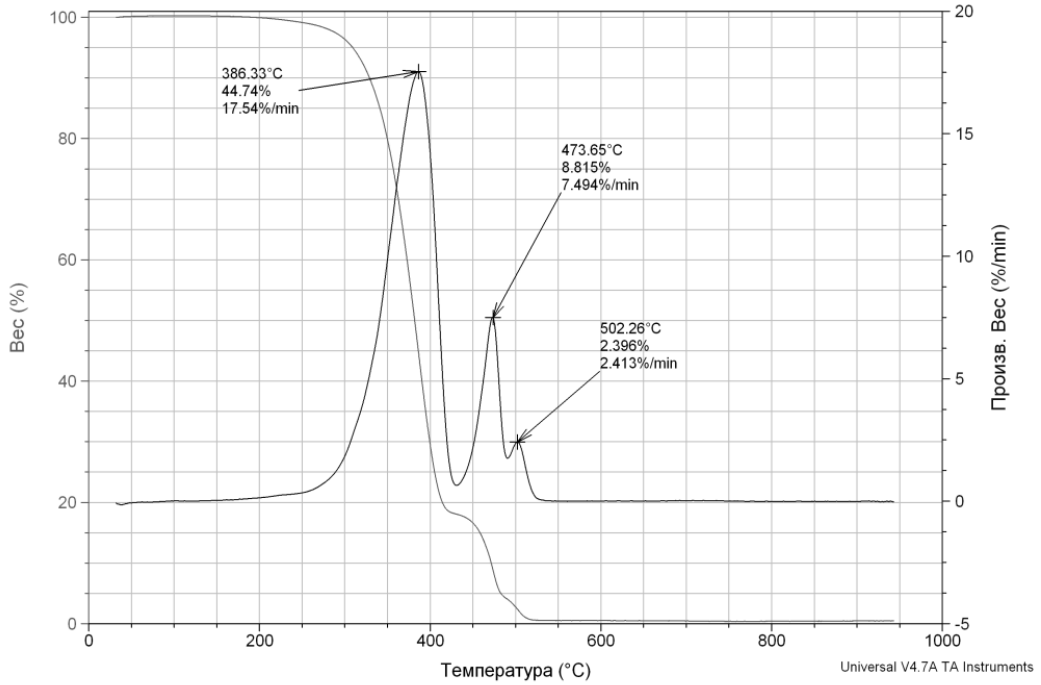


Рисунок 56 – ТГА-кривые материала, полученного из раствора смеси Ф-42В : ПС в соотношении 10:90, сформованного при напряжении 60 кВ.

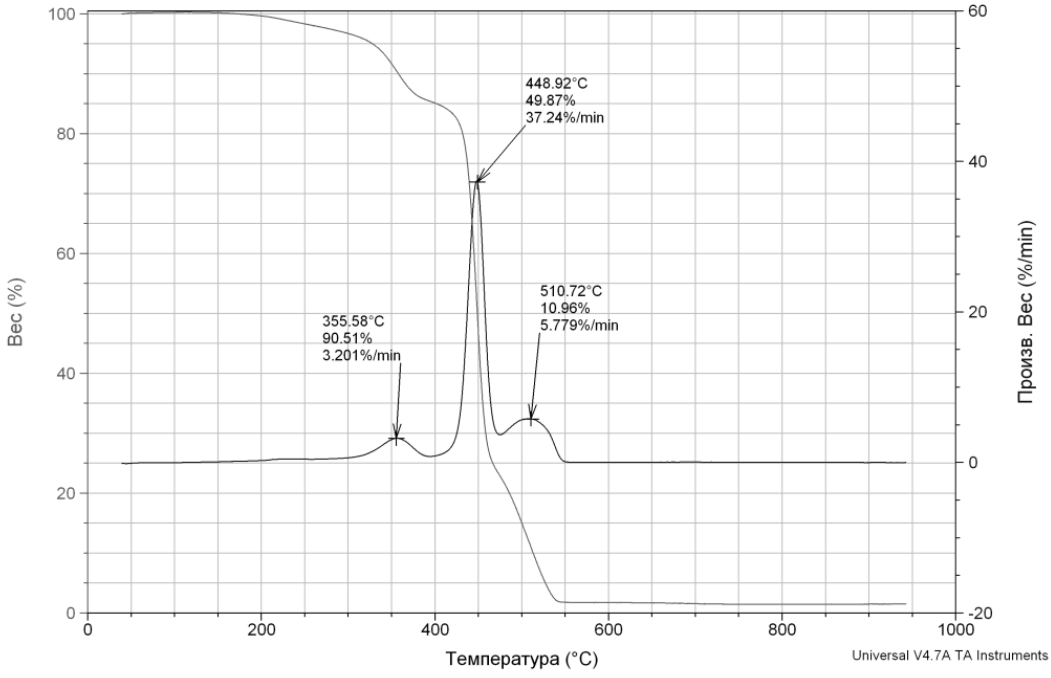


Рисунок 57 – ТГА-кривые материала, полученного из раствора смеси Ф-42В : САН в соотношении 90:10, сформованного при напряжении 60 кВ.

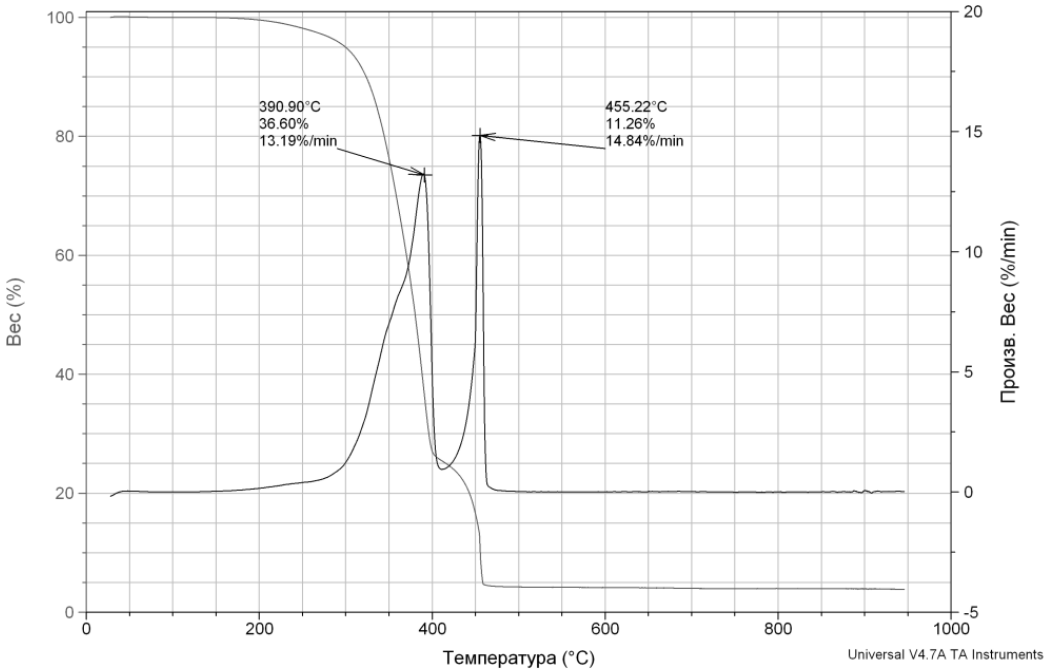


Рисунок 58 – ТГА-кривые материала, полученного из раствора смеси Ф-42В : САН в соотношении 50:50, сформованного при напряжении 60 кВ.

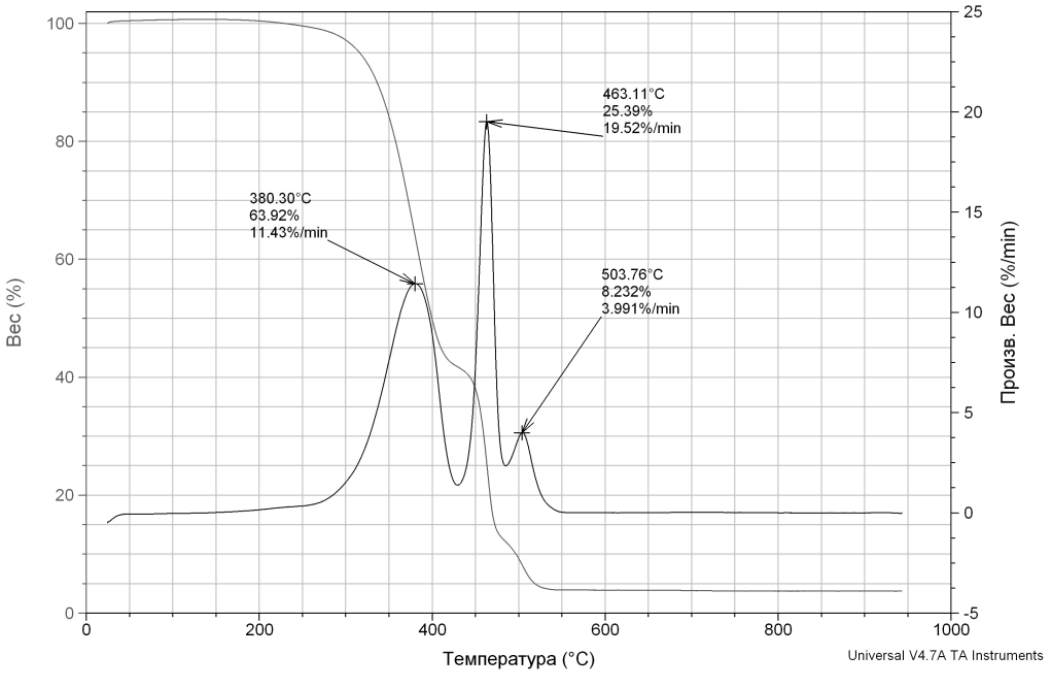


Рисунок 59 – ТГА-кривые материала, полученного из раствора смеси Ф-42В: САН в соотношении 10:90, сформованного при напряжении 60 кВ.

Так как ТГА-кривые двух из трёх исследуемых полимеров имеют бимодальный характер, ТГА-кривые их смесей, как правило, имеют тримодальный характер (за исключением смеси Ф-42В с САН в соотношении 50:50, где, очевидно, два пика наложились друг на друга). При этом, как правило, незначительно увеличивается высота пика, характерного для Ф-42В, и уменьшается высота пиков, характерных для полистирола и САН. Определённые изменения характера термограмм (таблица 15) свидетельствуют о взаимном влиянии на процесс термолиза, которое оказывают компоненты смеси.

Таблица 15 – результаты термогравиметрического анализа нано- и субмикроволокнистых материалов из Ф-42В, САН, полистирола и их смесей

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

С целью оценки возможности применения полученных материалов для фильтров воздушной фильтрации, в том числе в средствах индивидуальной защиты органов дыхания, была исследована эффективность сорбции синтетического машинного масла полученными нано- и субмикроволокнистыми материалами (рисунок 60).

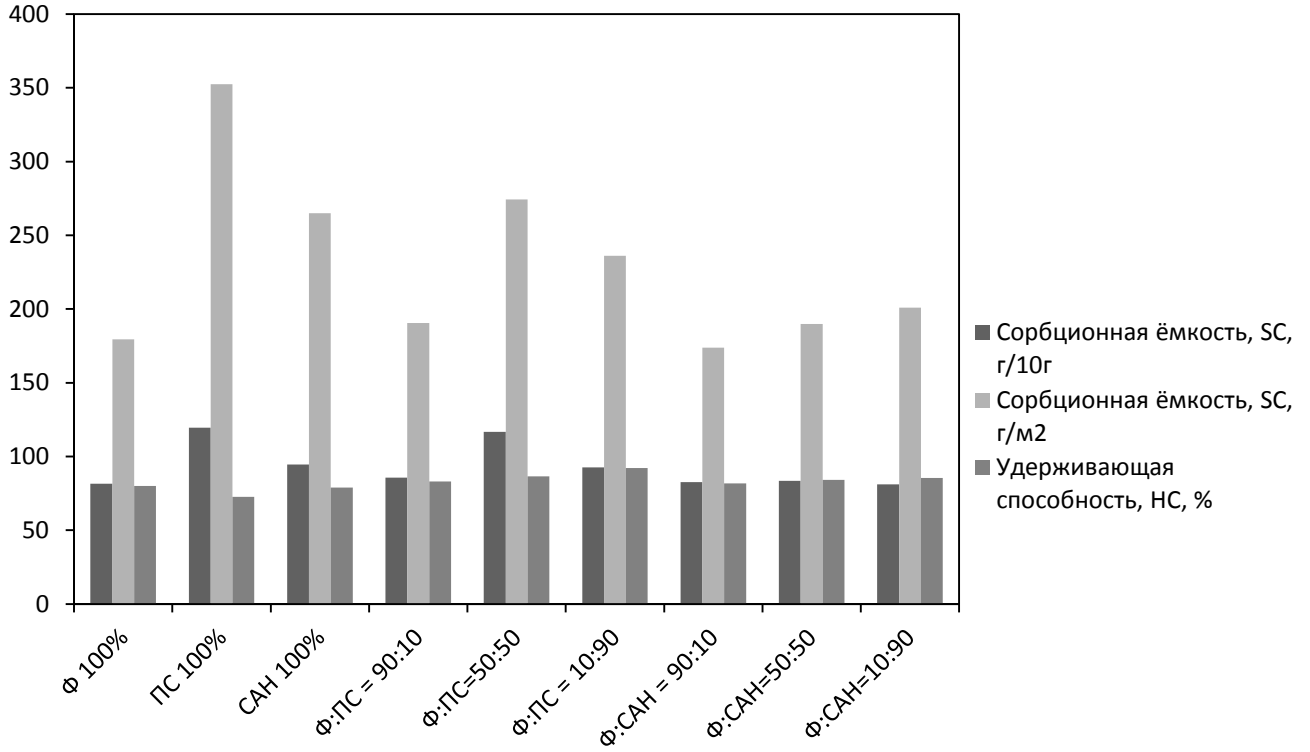


Рисунок 60 – Гистограмма сорбции синтетического машинного масла 5w40, вязкость 0,17 Па × с.

Удерживающая способность всех образцов оказалась примерно одинаковой. Сорбционная ёмкость по отношению к массе материала несколько выше у образцов из полистирола и САН, а также образцов из полимерных смесей с высоким содержанием полистирола, что объясняется большим диаметром волокон в таких образцах, а также более рыхлой структурой материалов. Сорбционная ёмкость по отношению к площади материала существенно выше у образцов из полистирола и из полимерных смесей с его высоким содержанием. Это объясняется не только бóльшим диаметром волокон и более рыхлой

структурой материалов по сравнению с материалами из Ф-42В и смесей с его высоким содержанием, но и бóльшей поверхностной плотностью.

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

Исследована возможность применения полученных нановолокнистых материалов в качестве фильтров для улавливания аэрозолей. Эффективность фильтрации (процент задержанных частиц от общего их количества) полученными нано- и субмикроволокнистыми материалами определяли для частиц NaCl диаметром 0,34 мкм при скорости 3 см/с (рисунок 61). Для характеристики способности материалов улавливать аэрозоли используется также не зависящий от толщины фильтра коэффициент фильтрующего действия q_F (КФД) - отношение логарифма коэффициента проскока к перепаду давления, взятое с обратным знаком:

$$q_F = -\frac{lg(K)}{[\Delta p]} \quad (11),$$

где: К – коэффициент проскока, Δр–перепад давления, Па

Коэффициент проскока через фильтр считается по формуле:

$$K = N / N_0 \quad (12),$$

где N_0, N — концентрация частиц до фильтра и за ним.

Величина

$$E = 1 - K \quad (13),$$

называется эффективностью фильтрации.

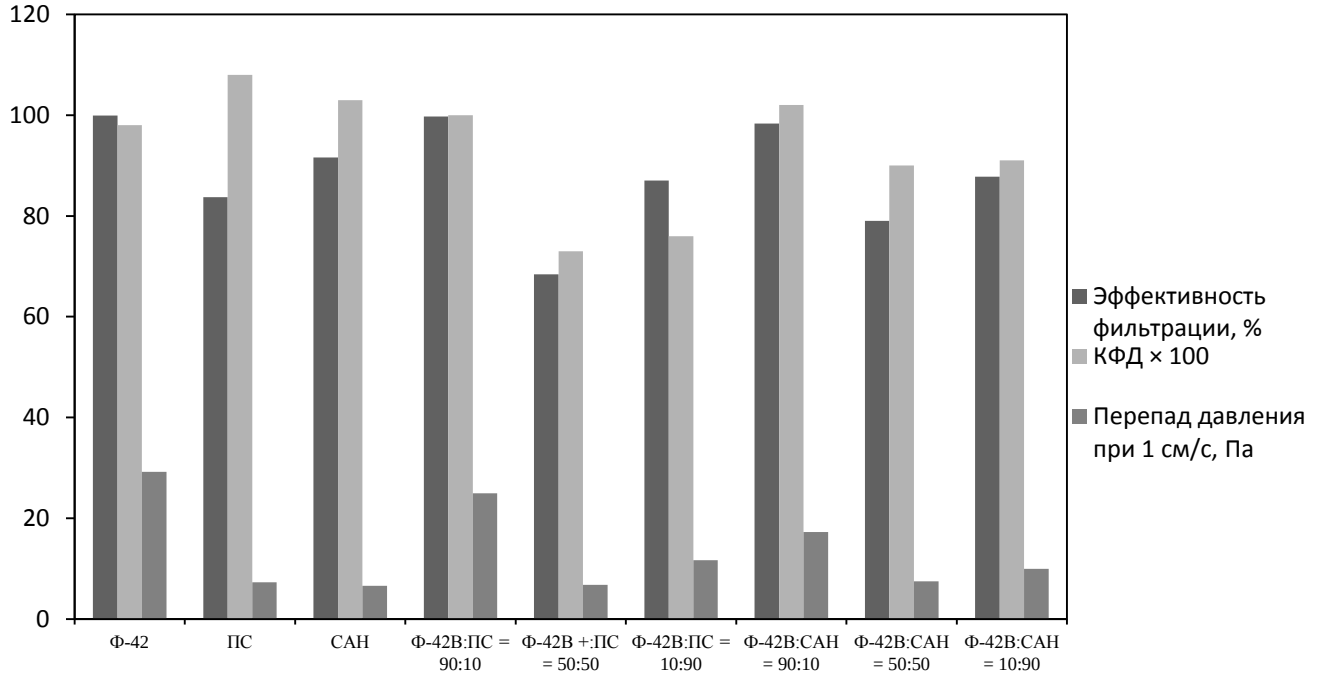


Рисунок 61 – Гистограмма фильтрационных характеристик полученных материалов.

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

3 Методический раздел

3.1 Характеристика сырья и реактивов

Фторопласт марки Ф-42“В” производства ООО «Галополимер» (Россия) (ГОСТ 25428-82 с изм. 1) - кристаллический полимер, продукт сополимеризации винилиденфторида и тетрафторэтилена в соотношении 70:30 масс.%. Молекулярная масса 251 кДа. Поставляется в виде мелкодисперсного порошка с размером частиц менее ~0,25мм.

Полистирол производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» (Россия) (ГОСТ 20282-86) - аморфный полимер, продукт гомополимеризации стирола. Молекулярная масса 69 кДа. Поставляется в виде гранулята с размером частиц 2-3 мм.

САН марки Porene® 121PC производства «Thai Petrochemical Industry Co. LTD» (Таиланд) – аморфный полимер, продукт сополимеризации стирола с акрилонитрилом в соотношении 75:25 масс.%. Молекулярная масса 73 кДа. Поставляется в виде гранулята с размером частиц около 3 мм.

Диметилформамид х.ч. производства ООО «Компонент-Реактив» (ГОСТ 20289-74 с изм. 1,2). Бесцветная, прозрачная, нелетучая жидкость со слабым специфическим запахом. Молекулярная масса 73 г/моль; $t_{кип}$ = 153°С, плотность 0,944 г/см^3.

Аммония хлорид х.ч. производства ООО «Компонент-реактив» (ГОСТ 3773-72) - аммонийная соль хлористоводородной кислоты, белое кристаллическое вещество, $t_{возгонки}$ = 337,6°С, плотность 1,527 г/см^3.

Нетканый полипропиленовый материал производства ООО «Завод Эластик» (Россия) (ТУ 8390-010-74582615-2009). Поверхностная плотность 100х100 мм – 20 г/м^2; толщина 0,25-0,30 мм.

Реактивы, материалы и полимеры использовались без дополнительной обработки и очистки.

3.2 Приготовление растворов полимеров

Растворы индивидуальных полимеров Ф-42В, полистирола и САН в диметилформамиде заданных концентраций готовили по точным (±0,0002) навескам сухих полимеров. Растворение проводили при температуре 40℃ с использованием магнитной мешалки MR Hei-Standart (600-1000 об/мин).

Растворы смесей индивидуальных полимеров в различных соотношениях готовили путём смешения растворов индивидуальных полимеров в заданных соотношениях и перемешиванием с использованием магнитной мешалки с подогревом MR Hei-Standart (600-800 об/мин) при температуре 30℃ в течение часа.

Последним этапом приготовления формовочных растворов являлось введение в них добавки, повышающей электропроводность (хлорида аммония).

3.3 Определение вязкости разбавленных растворов индивидуальных полимеров и их смесей

Вязкость растворов индивидуальных полимеров и их смесей определяли при помощи вискозиметра Уббелоде с висячим уровнем (диаметр капилляра 0,73 мм) при температуре термостатирования 25°С ± 0,1°С. Допустимое расхождение времени истечения для одной концентрации составляло 0,2 с. Исходный объём раствора полимера 8 мл. Дальнейшее разбавление раствора производили непосредственно в вискозиметре последовательным добавлением порций чистого растворителя.

Расчёт удельной вязкости $\eta_{уд}$ производился по формуле:

$$\eta_{уд} = \frac{(\tau - \tau_0)}{\tau_0} \qquad (14),$$

где τ – время истечения раствора, с;

τ_0 – время истечения растворителя, с.

Приведённую вязкость рассчитывали по формуле:

$$\eta_{прив} = \frac{\eta}{C_i} \qquad (15),$$

где C_i – концентрация раствора, г/дл.

Значение характеристической вязкости [η] индивидуальных полимеров находили путём построения концентрационных зависимостей приведённой вязкости растворов в ДМФА и их экстраполяции к нулевой концентрации раствора.

3.4 Определение молекулярной массы индивидуальных полимеров

Молекулярную массу индивидуальных полимеров рассчитывали на основании данных капиллярной вискозиметрии с использованием в качестве растворителя ДМФА.

Расчёт молекулярной массы проводили по уравнению Марка-Куна-Хаувинка [179]:

$$[\eta] = 1{,}38 \cdot 10^{-4} M^{0{,}78} \text{ - для Ф-42В, t=25 } ^0\text{C} \quad (16),$$

$$[\eta] = 1{,}15 \cdot 10^{-4} M^{0{,}73} \text{ - для ПС, t=25 } ^0\text{C} \quad (17),$$

$$[\eta] = 1{,}8 \cdot 10^{-4} M^{0{,}71} \text{ - для САН, растворитель ДМФА, t=25 } ^0\text{C} \quad (18),$$

где $[\eta]$- характеристическая вязкость раствора, дл/г; M - молекулярная масса полимера, Да.

3.5 Построение тройных фазовых диаграмм по экспериментальным данным

Тройные фазовые диаграммы строили на основании определения точек помутнения растворов с одинаковой начальной концентрацией (2%) и разным соотношением полимеров. За точку помутнения принимался состав смеси, соответствующий началу резкого увеличения оптической плотности раствора.

Из раствора при температуре 80°С испаряли растворитель. Кварцевую кювету с раствором известного состава периодически взвешивали и на основании изменения массы определяли концентрацию. На спектрофотометре Unico 1200 (США) измеряли оптическую плотность при длине волны 550 нм, используя в качестве контроля кювету с чистым растворителем.

3.6 Определение реологических свойств растворов индивидуальных полимеров и их смесей

Вязкость растворов определяли в ротационном вискозиметре «Полимер РПЭ-1М.1» в ячейке цилиндр-цилиндр при заданной температуре. Ротационный вискозиметр «Полимер РПЭ-1М.1» состоит из двух основных узлов - вискозиметра и блока измерений. Принцип действия вискозиметра основан на измерении момента сопротивления сдвигу исследуемого материала, помещённого в зазор между воспринимающими элементами, при вращении одного из них с постоянной угловой скоростью, путём преобразования угла закручивания упругого элемента во временной интервал, пропорциональный вязкости [180].

Напряжение сдвига и вязкость рассчитывают по формулам:

$$\tau = K \cdot \alpha \, , \; \eta = \tau / \gamma \, , \qquad (19),$$

где τ - напряжение сдвига, Па; К - постоянная цилиндра (K_{S1}=0.615), Па/дел; α - показание прибора, дел; γ - скорость сдвига, $с^{-1}$; η -вязкость, Па·с.

3.7 Определение устойчивости растворов смесей полимеров

Для определения устойчивости готовый раствор интенсивно перемешивали в течение 30 минут на магнитной мешалке MR Hei-Standart без подогрева (при температуре 23±2°С) с последующим выдерживанием раствора при этой же температуре. Контроль однородности раствора осуществляли визуально каждые 5 минут, при использовании подсветки светодиодным фонарём Petzl Tikka XP в режиме максимальной яркости (60 лм).

3.8 Определение поверхностного натяжения растворов индивидуальных полимеров и их смесей

Определение поверхностного натяжения растворов проводили на тензиометре по методу Дю Нуи (метод отрыва кольца) согласно ГОСТ 20216-74 [181].

Перед измерением чашку и кольцо тензиометра тщательно промывали и ополаскивали дистиллированной водой. Кольцо прокаливали в окислительном пламени спиртовки или горелки Бунзена. При очистке кольца тензиометра следует избегать его деформации.

Измерение проводили при температуре 23±2°С. Прибор типа Дю Нуи с платино-иридиевым кольцом диаметром 20 мм устанавливали в горизонтальном положении и вешали на крючок коромысла сухое кольцо, регулируя прибор таким образом, чтобы коромысло весов находилось в положении равновесия, при этом указатель шкалы должен находиться в нулевом положении.

Около 25 мл исследуемой жидкости наливали в чашку. Предохраняя тензиометр от воздушных потоков, помещали чашку с исследуемой жидкостью под кольцо на регулируемую платформу прибора. При необходимости с поверхности жидкости удаляли воздушные пузырьки и плёнку с помощью фильтровальной бумаги и немедленно измеряли поверхностное натяжение, чтобы избежать ошибки вследствие образования поверхностной плёнки. Платформу поднимали до тех пор, пока жидкость не войдёт в контакт с кольцом. Затем платформу с помощью регулировочных винтов медленно опускали, отмечая показания шкалы, при котором кольцо отделилось от поверхности жидкости. Всего проводили три измерения для каждого образца.

Поверхностное натяжение (Q) в миллиньютонах на метр вычисляли по формуле:

$$Q = A \cdot K \qquad (20),$$

где А— среднее арифметическое трёх измерений; К— цена деления прибора, мН/м (в используемом приборе К = 0,085).

За результат испытания принимали среднее арифметическое трёх измерений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0,5 мН/м.

3.9 Определение электропроводности растворов

Электропроводность растворов индивидуальных полимеров и их смесей измеряли при помощи кондуктометрического анализатора жидкостей InoLabCond 720 (Германия).

Для измерения готовили растворы индивидуальных полимеров и их смесей различного состава в ДМФА с добавкой соли (хлорида аммония). 50 мл исследуемого раствора заливали в измерительную ячейку, в которую погружали электрод, и проводили измерение электропроводности раствора.

3.10 Получение нано- и субмикроволокнистых материалов из растворов индивидуальных полимеров и их смесей на лабораторной установке электроформования бескапиллярного типа

Электроформование нано- и субмикроволокон из приготовленных полимерных растворов осуществляли на установке Nanospider™ NS LAB 200S производства фирмы Elmarco (Чехия). Принцип её работы и основные технические характеристики подробно рассмотрены в разделе 1.2.1. литературного обзора.

При работе на установке проводили предварительную оценку условий формования с использованием тестового электрода (рисунок 62) в виде стержня с углублением на его торце, в которое наносили около 0,2 мл формовочного раствора. Межэлектродное расстояние было фиксированным и составляло 18 см.

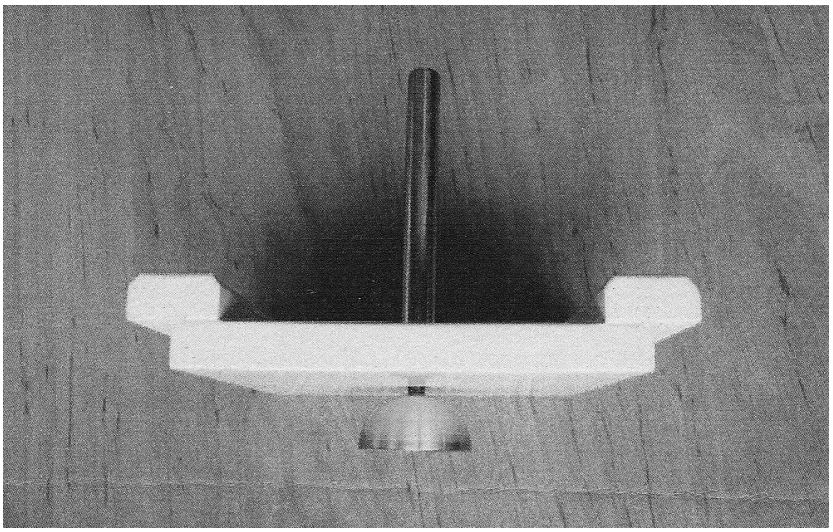


Рисунок 62 – Тестовый электрод.

Температура в камере установки, где проводилось электроформование, поддерживалась на уровне 28 ± 2°С, относительная влажность – на уровне 10 ± 5 %, для чего применялась климатическая установка фирмы Munters (Швеция). После исследования свойств приготовленных растворов наиболее подходящие из них перерабатывали с использованием малого четырёхструнного электрода (рисунок 63) и малообъёмной ванны, в которую заливали около 25 мл формуемого раствора, при неизменном межэлектродном расстоянии 18 см. В качестве подложки применяли спанбонд - полипропиленовый нетканый материал с антистатиком плотностью 20 г/м^2 из волокон диаметром 14-18 мкм. Скорость вращения формовочного электрода составляла, в зависимости от вязкости раствора, 7-10 об/мин, подаваемое напряжение имело как варьируемые, так и фиксированные значения в 70 и 60 кВ. Скорость движения подложки была минимально возможной (0,13 м/мин). Для получения образцов с достаточно высокой поверхностной плотностью каждый образец формовали в 2 прохода.

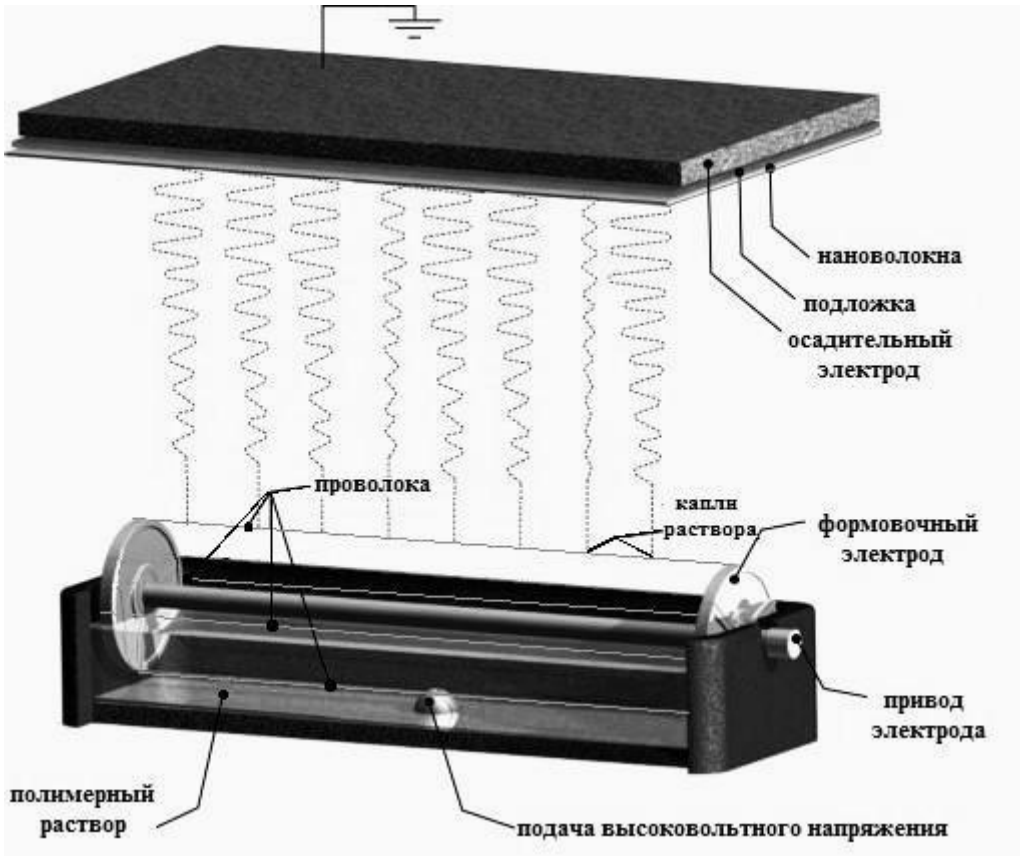


Рисунок 63 – Схема бескапиллярного электроформования по технологии Nanospider™ с использованием малообъёмной ванны и четырёхструнного формовочного электрода.

3.11 Формование плёнок из растворов индивидуальных полимеров и их смесей

Формование плёнок проводили из растворов по сухому способу с применением металлической щелевой фильеры, состоящей из корпуса с двумя отверстиями для входа и выхода раствора полимера и зазором с внешней стороны, который позволяет формовать жидкую плёнку определённой толщины.

Щелевую фильеру устанавливали так, чтобы она с зазором прилегала к стеклянной подложке, на которой будет формироваться плёнка. Раствор полимера переносили в щелевую фильеру. Медленно ведя щелевую фильеру вдоль стеклянной подложки, формировали жидкую плёнку. Полученную плёнку выдерживали в течение двух недель при комнатной температуре для полного испарения растворителя, после чего проводили необходимые исследования.

3.12 Определение краевых углов смачивания сформованных нано- и субмикроволокнистых материалов и плёнок

Краевой угол смачивания θ или cosθ является характеристикой гидрофильности (гидрофобности) поверхности плёнок. Он определяется как угол между касательной АВ, проведённой к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твёрдого тела АА, при этом θ всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трёх фаз: твёрдой фазы, жидкости (дистиллированная вода) и газа (воздух) (рисунок 64).

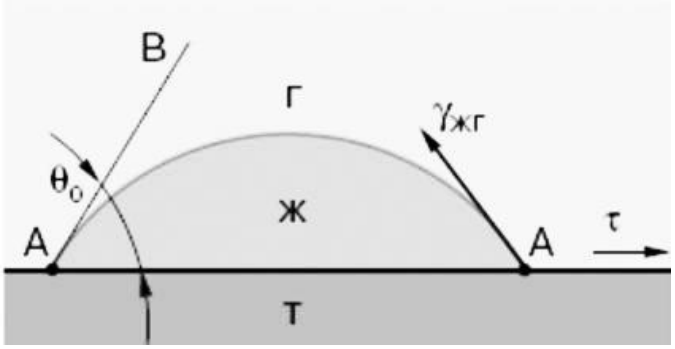


Рисунок 64 - Краевой угол смачивания θ_0 капли жидкости (ж) на твёрдой поверхности (т); третья фаза -газ (г).

Краевой угол смачивания определяли, проектируя каплю жидкости на экран и непосредственно замеряя его по силуэту капли. Угол, образующийся между касательной и поверхностью плёнки, измеряли транспортиром. Число параллельных измерений 10…15.

3.13 Определение поверхностной плотности волокнистого слоя

Для оценки поверхностной плотности из полученного материала вырезали 10 образцов размером 100х100 мм, образцы взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0002 г.

За поверхностную плотность принимали среднеарифметическое значение поверхностной плотности всех параллельных проб. Вычисление проводили с

точностью до четвёртого десятичного знака с последующим округлением до второго десятичного знака.

3.14 Определение диаметра волокон полученных нано- и субмикроволокнистых материалов

Образцы нановолокон, сформованные из растворов индивидуальных полимеров и их смесей, были исследованы на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Jeol JCM-5000 (Япония).

РЭМ - прибор, основанный на принципе взаимодействия электронного пучка с веществом, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением (несколько нанометров), а также о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв.

Принцип работы РЭМ заключается в сканировании поверхности образца сфокусированным электронным пучком и анализе отражённых от поверхности частиц и возникающего в результате взаимодействия электронов с веществом рентгеновского излучения. Анализ частиц позволяет получать информацию о рельефе поверхности, о фазовом различии и кристаллической структуре приповерхностных слоёв [182].

Jeol JCM-5000 является персональным электронным микроскопом высокого разрешения с оптической камерой навигации и может обрабатывать широкий спектр образцов с минимальной пробо-подготовкой. Прибор позволяет достигать увеличения до 30.000 раз с разрешением 30 нм.

Образцы загружаются мгновенно и блокируются "низким вакуумом". Программное обеспечение Jeol позволяет делать точные измерения на экране. Фотографии сохраняются на карты памяти USB или на место сетевого хранения для офф-лайн анализа и распространения [183].

3.15 Определение водоупорности полученных нано- и субмикроволокнистых материалов

Измерение водоупорности полученных материалов проводили на пенетрометре МТ 158 (Россия). В металлический сосуд наливали дистиллированную воду до нижней поверхности резиновой прокладки. На резиновую прокладку помещали пробу, покрывали кольцом и зажимали гайкой с помощью ключа. Открывали зажим-регулятор и, приоткрывая, медленно, с скоростью примерно 589 Па/мин (60 мм вод.ст./мин) доводили давление до 687—785 Па (70—80 мм вод. ст.). Через боковой кран с помощью зажима-регулятора сливали воду для снижения давления на 196—392 Па (20—40 мм вод.ст.) одновременно удаляя оставшийся там воздух. Затем продолжали поднимать уровень давления, приоткрывая зажим-регулятор. Сосуд с дистиллированной водой устанавливали на высоте, необходимой для проводимого испытания. Если в течение установленного периода времени испытания на поверхности пробы не выступало ни одной капли, то считали, что проба выдержала испытание. Максимальный столб воды, выдерживаемый материалом, определяли ступенчато, начиная от уровня, соответствующего ожидаемому. При положительном или отрицательном результате последующее испытание (на другой пробе того же материала) производили при большем или меньшем на 98—196 Па (10—20 мм вод.ст.) давлении. За окончательный результат испытания принимали среднее арифметическое результатов трёх определений, вычисленное с погрешностью не более 100 Па (10 мм вод.ст.).

3.16 Определение воздухопроницаемости полученных нано- и субмикроволокнистых материалов

Измерения проводили на стенде для определения воздухопроницаемости TEXTEST FX 3300 III (Швейцария). Перед проведением измерений образец материала выдерживали в течение суток при температуре 20 ± 2^0С и относительной влажности 65±2%. На стенде устанавливали подходящее испытательное давление, и выбирали единицы измерения. Образец, свободный от напряжения,

помещали на испытательную головку стенда и зажимали кольцом-фиксатором для обеспечения герметичного прилегания. Через несколько секунд после включения давления на цифровом дисплее отображалась воздухопроницаемость в выбранных единицах. Проводилось не менее 5 измерений на каждом образце.

3.17 Термогравиметрический анализ нано- и субмикроволокнистых материалов

Термогравимерический анализ полученных нано- и субмикроволокнистых материалов осуществляли с применением термогравиметрического анализатора TGA Q50 фирмы «TA Instruments» (США) в области температур от 20 до 900°С при скорости нагрева 10°С/мин в воздушной среде.

Программное обеспечение прибора TGA Q50 позволяет отображать и обсчитывать кривые в процессе их регистрации.

3.18 ЯМР-релаксометрия нано- и субмикроволокнистых материалов

Образцы нано- и субмикроволокнистых материалов отделяли от подложки и помещали в пробирки Видаля с внешним диаметром 9 мм на высоту приблизительно 1,5 см, не превышающую размер относительно однородного поля возбуждения B_1 радиочастотной катушки ЯМР-датчика в релаксометре. Объём заполнения пробирки являлся примерно одинаковым для всех образцов и составлял не более 0,5 $см^3$.

Значения параметров ЯМР-релаксации определяли при помощи 1H ЯМР-анализатора «Spin Track» производства ООО «Резонансные системы» [184]. Резонансная частота датчика и магнитной системы составляла 19 МГц, время нечувствительности датчика (время «звона») – 10 мкс, длительность 90-градусного импульса равна 1,8 мкс, шаг выборки квадратурного 10-разрядного АЦП – 0,2 мкс.

Основной используемой в работе импульсной последовательностью был спад свободной индукции – сигнал ЯМР-релаксации поперечной

намагниченности, регистрируемый после возбуждения системы протонов ядер 1H мощным радиочастотным 90-градусным (90°) импульсом.

3.19 Оценка эффективности сорбции машинного масла нано- и субмикроволокнистыми материалами

Для оценки сорбционной ёмкости взвешенный образец размером 20х20 мм, предварительно выдержанный в течение суток в стандартных климатических условиях, погружали пинцетом в стакан ёмкостью 50 мл, заполненный на 30 мл синтетическим машинным маслом класса вязкости 5w40, и удерживали в погруженном состоянии в течение 5 секунд. Затем образец закрепляли, подвесив на металлический крючок в вертикальном положении для свободного стекания нефтепродукта с его поверхности и через 5 минут производили взвешивание.

Для оценки удерживающей способности производили повторное взвешивание через 30 минут после выдерживания образца в вертикальном положении, закрепив его на металлическом крючке для полного стекания машинного масла. Сорбционную ёмкость *SC* и удерживающую способность *HC* рассчитывали как среднее арифметическое из пяти параллельных измерений по отношению массы сорбированного машинного масла к массе исходного образца нетканого материала по формулам:

$$SC=(m_1-m_0)/m_0, \quad (21),$$

$$HC=(m_2-m_0)/m_0, \quad (22),$$

где m_0 - масса образца материала, г;

m_1 - масса образца материала с поглощённым машинным маслом после пятиминутного свободного стекания сорбата, г;

m_2 - масса образца материала с поглощённым машинным маслом после тридцатиминутного свободного стекания сорбата, г.

3.20 Оценка эффективности воздушной фильтрации нано- и субмикроволокнистыми материалами из индивидуальных полимеров и их смесей

Все образцы подвергались разрядке в насыщенных парах изопропилового спирта при 60°С. Целью такой разрядки является устранение остаточного электрического заряда, мешающего объективной оценке фильтрующих свойств материалов из волокон разного типа и полученных в разное время. Эффективность воздушной фильтрации оценивали на тестере фильтров фирмы TSI модели 3160 (рисунок 65) - автоматизированном устройстве, оценивающем эффективность фильтров по определённому размеру аэрозольных частиц.

Испытания фильтров на частицах с известными размерами проводили с использованием пульверизаторов для генерирования частиц и электростатического классификатора. До и после фильтра подсчёт частиц осуществляется с использованием двух конденсационных счётчиков частиц.

Тестер управляется с помощью компьютера и специального программного обеспечения.

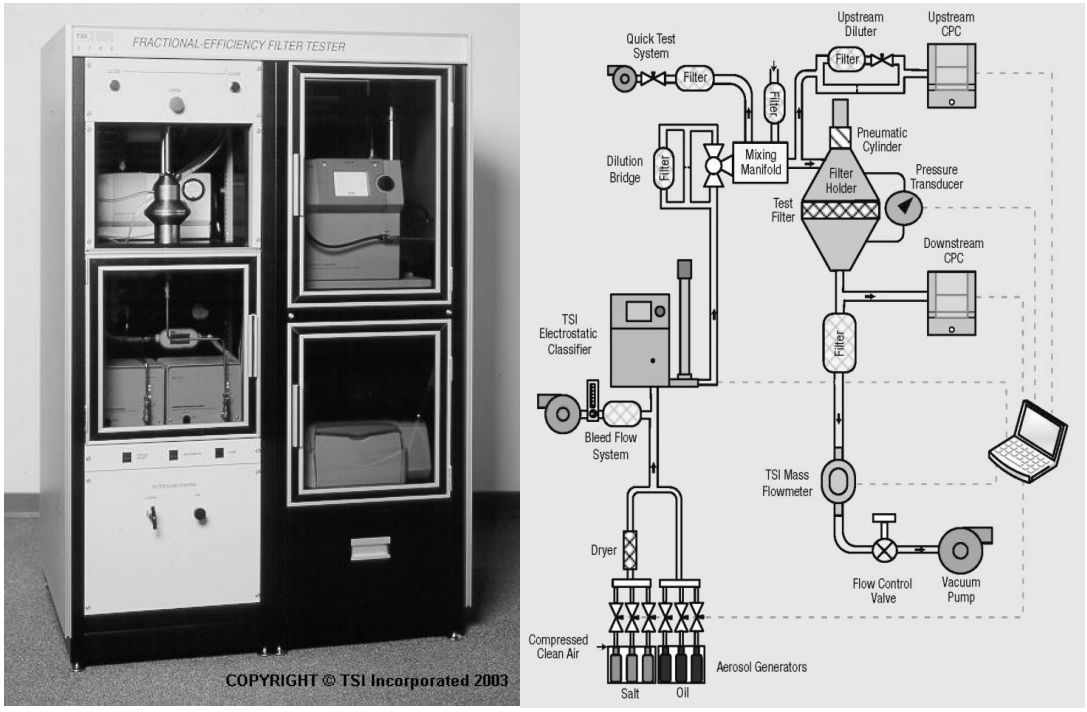


Рисунок 65 - Автоматизированный тестер фильтров Модель 3160 [185].

Технические характеристики тестера:

Аэрозоль: NaCl с частицами D = 15 – 800 нм;

Скорость потока: объёмная: 5 – 100 $дм^3$/мин, линейная: 1 – 200 см/с;

Площадь образцов: 10 и 100 $см^2$;

Перепад давления: до 1800 Па;

Измерение эффективности: до 99,999999 %.

Порядок испытания:

1) Проверить параметры испытания в меню Setup. Изменить параметр, если необходимо.

2) Отключить насос, нажав на кнопку PUMP. Открыть держатель для фильтра, нажав кнопку OPEN. Насос необходимо выключить, чтобы избежать загрязнения конденсационных счётчиков частиц. Установить фильтр и закрыть держатель для фильтров, нажав кнопки CLOSE и удерживая их в течение 1 секунды. Включить насос.

3) Начать испытание, выбрав пункт Start из рабочего окна программы CERTITEST или открыв меню Run.

4) Перед началом испытания можно ещё раз изменить выбранные параметры. Затем появляется экран, запрашивающий дополнительные данные об образце. На следующем экране устанавливается скорость потока воздуха через образец.

5) Выйти из испытания до его окончания можно, выбрав Stop.

6) По окончании испытания его результаты будут отображаться в соответствующем окне с вкладками. Их можно распечатать на принтере, либо экспортировать в файл.

Выводы

1. С целью разработки процесса получения методом бескапиллярного электроформования материалов с повышенной гидрофобностью исследованы свойства растворов индивидуальных полимеров – полистирола, сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена, стирола и акрилонитрила и смесей различного состава и их влияние на свойства сформованных нано- и субмикроволокнистых материалов.

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

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

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

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

6. Исследована возможность применения разработанных нановолокнистых материалов в качестве сорбентов синтетического машинного масла. Установлено,

что при близких величинах удерживающей способности материалы из полистирола и САН и из смесей с большим содержанием полистирола характеризуются более высокой сорбционной ёмкостью.

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

Список сокращений

ГОСТ - государственный стандарт

ДМСО - диметилсульфоксид

ДМФА - диметилформамид

КУС – краевой угол смачивания

КФД – коэффициент фильтрующего действия

ММ – молекулярная масса

ПВА - поливинилацетат

ПВС – поливиниловый спирт

ПДМС - полидиметилсилоксан

ПС - полистирол

ПТФЭ - политетрафторэтилен

ПЭ - полиэтилен

ПЭТФ - полиэтилентерефталат

РЭМ – растровый электронный микроскоп

САН – сополимер стирола и акрилонитрила

СИЗОД – средства защиты органов дыхания

ТГА – термогравиметрический анализ

ТУ – технические условия

ТФЭ - тетрафторэтилен

Ф-42В – фторопласт-42 высокомолекулярный

ЭРЖ – электрораспыление жидкостей

ЭФВ – электроформование волокон

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

Библиографический список

1. Химическая энциклопедия в 5 томах. – М. : Сов. энцикл., 1988. – Т. 2. – 671 с.

2. Уразаев В.Н. Гидрофильность и гидрофобность // Технологии в текстильной промышленности. – 2006. – № 3. – С. 33–36.

3. Бойнович Л.Б. Супергидрофобные покрытия – новый класс полифункциональных наноматериалов. // Nanometer, 2012. – Режим доступа: http://www.nanometer.ru/2012/04/14/effekt_lotosa_271763.html.

4. Quere D. Wetting and roughness // Annu. Rev. Mater. Res. – 2008. – № 38. – P. 71–99.

5. Перлин Е.Ю., Вартанян Т.А., Фёдоров А.В. Физика твёрдого тела. Учебное пособие. – Санкт–Петербург, 2008. – 214 с.

6. Дубов А.Л. «Интеллигентный» дизайн супергидрофобных поверхностей для микрофлюидики. Магистерская диссертация. – М., 2011. – 84 с.

7. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water // Ind. Eng. Chem. – 1936. – №28(8). – P. 988–994.

8. Baxter S., Cassie A.B.D. The water repellency of fabrics and a new water repellency test // J. Text. Inst. – 1945. – №36. – P. T67–T90.

9. Wenzel R.N. The evaluation of textile waterproofing agents // Am. Dyest. Report. – 1936. – № 25. – P. 505–514.

10. Baxter S., Cassie A.B.D. Wettability of porous surfaces // Trans. Faraday Soc. – 1944. – V. 40. – P. 546–551.

11. Wagner T., Neinhuis C., Barthlott W. Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculptures // Acta Zool. – 1996. – № 77. – P. 213–225.

12. Barthlott W., Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces // Planta. – 1997. – № 202. – P.1–8.

13. Neinhuis C., Barthlott W. Characterization and distribution of water–repellent, self–cleaning plant surfaces // Arm. Bot.– 1997. – №79. – P. 667–677.

14. Nakajima A., Hashimoto K., Watanabe T. Recent studies on superhydrophobic films // Monatsh. Chem. – 2001. – №132. – P.31–41.

15. Zhang J.L., Li J.A., Han Y.C. Superhydrophobic PTFE surfaces by extension // Macromol. Rapid Commun. – 2004. – №25. – P. 1105–1108.

16. Shiu J.Y., Kuo C.W., Chen P. Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces // Proceedings of SPIE–The International Society for Optical Engineering. – 2005. – V. 5648. – P. 325–332.

17. Singh A., Steely L., Allcock H.R. Poly[bis(2,2,2–trifluoroethoxy)phos–phazene] superhydrophobic nanofibers // Langmuir. – 2005. – № 21. – P. 11604–11607.

18. Никитин Л.Н., Галлямов М. О., Саид–Галиев Э. Е., Хохлов А. Р., Бузник В. М. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров // Российский Химический Журнал. –2008.– Т. 52. – № 3. – С.56–65.

19. Евсюкова Н.В., Полухина Л.М., Серенко О.А., Низамова З.К., Никитин Л.Н. Гидрофобная обработка целлюлозы в среде сверхкритического диоксида углерода // Тезисы докладов международной научно–практической конференции и школы молодых учёных «МЕДТЕКСТИЛЬ–2012». – М., 2012. – С. 75–76.

20. Пат. 2381237 РФ, МПК C08F114/26, C08F2/38, C08F2/54. Фтортеломеры алкилкетонов, способы их получения (варианты) и способ получения функциональных покрытий на их основе / Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. заявл. 17.03.2008, опубл. 10.02.2010.

21. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П., Холодков И.В., Кирюхин Д.П. Получение гидрофобных покрытий на основе теломеров тетрафторэтилена на поверхности полиэфирного текстильного материала // Сб. тезисов докладов международной научно–практической конференции и школы молодых учёных «Медтекстиль–2012». – М., 2012. – С. 83–84.

22. Zhang J.L., Li J.A., Han Y.C. Superhydrophobic PTFE surfaces by extension // Macromol. Rapid Commun. – 2004. – № 25. – P. 1105–1108.

23. Yabu H., Shimomura M. Single–step fabrication of transparent superhydrophobic porous polymer films // Chem Mater. – 2005. – № 17. – P. 5231–5234.

24. Xu L., Chen W., Mulchandani A., Yan Y. Reversible conversion of conducting polymer films from superhydrophobic to superhydrophilic // Angew Chem Int. – 2005. – № 44. – P. 6009–6012.

25. Евсюкова Н. В. Влияние технологических факторов и структуры модификаторов на гидрофобные свойства волокнистых материалов и изделий лёгкой промышленности: автореф. дис. … канд. тех. наук: 05.19.01 / Евсюкова Наталия Викторовна. – М., 2010. – 24 с.

26. Khorasani M.T., Mirzadeh H., Kermani Z. Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study // Appl Surf Sci. – 2005. – № 242. – P. 339–345.

27. Jin M.H., Feng X.J., Xi J.M., Zhai J., Cho K.W., Feng L., et al. Super-hydrophobic PDMS surface with ultra–low adhesive force // Macromol Rapid Commun. – 2005. – № 26. – P. 1805–1809.

28. Sun M.H., Luo C.X., Xu L.P., Ji H., Qi O.Y., Yu D.P., et al. Artificial lotus leaf by nanocasting // Langmuir. – 2005. – № 21. – P. 8978–8981.

29. Lu X.Y., Zhang C.C., Han Y.C. Low–density polyethylene superhydrophobic surface by control of its crystallization behavior // Macromol Rapid Commun. – 2004. – № 25. – P. 1606–1610.

30. Zhang J., Lu X., Huang W., Han Y. Reversible superhydrophobicity to superhydrophilicity transition by extending and unloading an elastic polyamide film // Macromol Rapid Commun. – 2005. – № 26. – P. 477–480.

31. Zhao N., Xu J., Xie Q.D., Weng L.H., Guo X.L., Zhang X.L., et al. Fabrication of biomimetic superhydrophobic coating with a micro–nano–binary structure // Macromol Rapid Commun. – 2005. – № 26. – P. 1075–1080.

32. Mohammadi R., Wassink J., Amirfazli A. Effect of surfactants on wetting of super–hydrophobic surfaces // Langmuir. – 2004. – № 20. – P. 9657–9662.

33. Yan H., Kurogi K., Mayama H., Tsujii K. Environmentally stable super water–repellent poly(alkylpyrrole) films // Angew Chem Int. – 2005. – № 44. – P. 3453–3456.

34. Вознякoвский А.П., Кудояров М. Ф., Патрова М. Я. Модификация поверхности трековой мембраны ультратонкими плёнками полисилоксановых блок–сополимеров // Письма в ЖТВ. – 2007. –Т. 33, вып. 16. – С. 86–94.

35. Teshima K., Sugimura H., Inoue Y., Takai O., Takano A. Transparent ultra water–repellent poly(ethylene terephthalate) substrates fabricated by oxygen plasma treatment and subsequent hydrophobic coating // Appl Surf Sci. – 2005. – № 244. – P. 619–622.

36. Song X.Y., Zhai J., Wang Y.L., Jiang L. Fabrication of superhydrophobic surfaces by self–assembly and their water–adhesion properties // J. Phys.Chem. – 2005. – № 109. – P. 4048–4052.

37. Guo Z.G., Zhou F., Hao J.C., Liu W.M.. Stable biomimetic super–hydrophobic engineering materials // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – № 127. – P. 15670–15671.

38. Furstner R., Barthlott W., Neinhuis C., Walzel P. Wetting and self–cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces // Langmuir. – 2005. – № 21. – P. 956–961.

39. Callies M., Chen Y., Marty F., Pepin A., Quere D. Microfabricated textured surfaces for super–hydrophobicity investigations // Microelectron Eng. – 2005. – № 78. – P. 100–105.

40. Abdelsalam M.E., Bartlett P.N., Keif T., Baumberg J. Wetting of regularly structured gold surfaces // Langmuir. – 2005. – № 21. – P. 1753–1757.

41. Martines E., Seunarine K., Morgan H., Gadegaard N., Wilkinson C.D.W., Riehle M.O. Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns // Nano Lett. – 2005. – № 5. – P. 2097–2103.

42. Feng X.J., Feng L., Jin M.H., Zhai J., Jiang L., Zhu D.B. Reversible super-hydrophobicity to super–hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – № 126. – P. 62–63.

43. Feng X.J., Zhai J., Jiang L. The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO_2 nanorod films // Angew Chem. Int. – 2005. – № 44. –P. 5115–5118.

44. Shirtcliffe N.J., McHale G., Newton M.I., Perry C.C., Roach P. Porous materials show superhydrophobic to superhydrophilic switching // Chem Commun. – 2005. – № 25. – P. 3135–3137.

45. Hikita M., Tanaka K., Nakamura T., Kajiyama T., Takahara A. Super–liquid–repellent surfaces prepared by colloidal silica nanoparticles covered with fluoroalkyl groups // Langmuir. – 2005. – № 21. – P. 7299–7302.

46. Shang H.M., Wang Y., Limmer S.J., Chou T.P., Takahashi K., Cao G.Z. Optically transparent superhydrophobic silica–based films // Thin Solid Films. – 2005. – № 472. – P. 37–43.

47. Wu X., Zheng L., Wu D. Fabrication of superhydrophobic surfaces from micro structured ZnO–based surfaces via a wet–chemical route // Langmuir. – 2005. – № 21. – P. 2665–2667.

48. Shi F., Wang Z.Q., Zhang X. Combining a layer–by–layer assembling technique with electrochemical deposition of gold aggregates to mimic the legs of water striders // Adv Mater. – 2005. – № 17. – P. 1005–1009.

49. Zhao N., Shi F., Wang Z.Q., Zhang X. Combining layer–by–layer assembly with electrodeposition of silver aggregates for fabricating superhydrophobic surfaces // Langmuir. – 2005. – № 21. – P. 4713–4716.

50. Zhang X., Shi F., Yu X., Liu H., Fu Y., Wang Z.Q., et al. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: toward super–hydrophobic surface // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – № 126. – P. 3064–3065.

51. Ming W., Wu D., van Benthem R., de With G. Superhydrophobic films from raspberry–like particles // Nano Lett. – 2005. – № 5. – P. 2298–2301.

52. Zhang G., Wang D., GuZ., Mohwald H. Fabrication of superhydrophobic surfaces from binary colloidal assembly // Langmuir.– 2005.– № 21.–P. 9143–9148.

53. Муйдинов М.Р. Новое поколение модифицированныхфторполимерами материалов с уникальными техническимихарактеристиками // Рос. хим. ж. –2002. – Т. 46. – № 3. – С. 64–71.

54. Брюзгин Е.В. Синтез и исследование привитых полимерных слоёв на поверхности алюминия: автореф. дис. … канд. хим. наук: 02.00.06 / Брюзгин Евгений Викторович. – Волгоград, 2010. – 23 с.

55. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ–процесс): автореф. дис. … док. хим. наук: 02.00.04 / Филатов Юрий Николаевич.– М., 1998. – 55 с.

56. Басманов П.И., Кириченко В.Н., Филатов Ю.Н., Юров Ю.Л. Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова. – М. : Наука, 2003. – 271 с.

57. Технология Nanospider™ [Электронный ресурс] / Elmarco S.R.O. – 2013. – Режим доступа: http://www.nano–volokna.ru/technol/ns–technology/.

58. Пат. 6713011 B2, US, МПК D01D 5/00, D01D 13/00, D06M 10/00. Apparatus and methods for electrospinning polymeric fibers and membranes / Benjamin Chu, Benjamin S. Hsiao, Dufei Fang. № 09/859004, заявл. 16.05.2001, опубл. 28.11.2002.

59. Пат. 6616435 B2, US, МПК D04H 3/03. Apparatus of polymer web by electrospinning process / Wha Seop Lee, Seong Mu Jo, Seok Gu Go, Suk Won Chun. № 09/824031, заявл. 03.04.2001, опубл. 03.04.2001.

60. Пат. 2242546 РФ, МПК D01D 5/00. Способ получения тонких полимерных волокон / Товмаш А. В., Полевов В. Н. № 2003133165/12, заявл. 13.11.2003, опубл. 20.12.2004.

61. Пат. 6641773 B2, US, МПК D01D 5/12, D06M 10/00, H05B 7/00. Electro spinning of submicron diameter polymer filaments / James Kleinmeyer, Joseph Deitzel, James Hirvonen. № 09/757272, заявл. 10.01.2001, опубл. 11.07.2002.

62. Пат. 6991702 B2, US, МПК D01D 5/00, D01D 5/06. Electronic spinning apparatus / Nag–Young Kim, Jong Cheol Park. № 10/363413, заявл. 13.12.2001, опубл. 16.01.2003.

63. Пат. 2007/0018361 A1, US, МПК B29C 47/00, B29C 35/14. Nanofibers, and apparatus, and methods for fabricating nanofibers by reactive electrospinning / Xiaoming Xu. № 10/570561, заявл. 02.09.2004, опубл. 25.01.2007.

64. Пат. 2008/0145655, US, МПК D01F 1/09, D02G 3/00. Electrospinning process / Stuart D. Hellring, Kaliappa G. Ragunathan, Kenneth G. Balog. № 11/610726, заявл. 14.12.2006, опубл. 19.06.2008.

65. Пат. 2007/0035055 A1, US, МПК H05B 7/00, D1F 9/12. Electroprocessed phenolic materials and methods / Diane Gee, Gary Wnek, John Layman, Georgios D. Carles, Mark Zhuang. № 10/548203, заявл. 08.03.2004, опубл.15.02.2007.

66. Пат. 2004/0094873 A1, US, МПК B32B 27/12. Portable electrospinning device / Alexander Dubson, Eli Bar. № 10/471278, заявл. 19.03.2002, опубл. 20.05.2004.

67. Пат. 2006/0049542 A1, US, МПК B29C 47/60. Apparatus for electro–blowing or blowing–assisted electro–spinning technology and process for post treatment of electrospun or electroblown membranes / Benjamin Chu, Benjamin S. Hsaio, Dufei Fang. №10/936568, заявл. 09.09.2004, опубл. 09.03.2006.

68. Пат. 2006/0264140 A1, US, МПК D04H 1/00. Nanofibers mats and production methods thereof / Antony L. Andrady, David S. Ensor, Teri A. Walker, Purva Prabhu. № 11/130269, заявл. 17.05.2005, опубл. 23.11.2006.

69. Пат. 2003/0232195 A1, US, МПК D02G 3/00. Fibrous catalyst–immobilization systems / Darell Reneker, Gerge Chase, Daniel Smith. № 10/445542, заявл. 27.05. 2003, опубл. 18.12.2003.

70. Пат. 2006/0019819 A1, US, МПК B01J 21/18, H01M 4/02, H01M 4/58. Fiber structures including catalyst and methods associated with the same / Yang Shao–Horn, John Paul Kurpiewski, Quinn C. Horn. № 10/898031, заявл. 23.07.2004, опубл. 26.01.2006.

71. Тенчурин Т.Х. Влияние молекулярной массы полиакрилонитрила на свойства и характеристики волокнистых структур, полученных методом электроформования: автореф. дис. … хим. наук: 02.00.06 / Тенчурин Тимур Хасянович. – М., 2011. – 25 с.

72. Петров А.В. Электроформование нановолокон и волокнистых материалов из растворов полимергомологов поли–N–винилпирролидона и олигомер–полимерных смесей: автореф. дис. … канд. хим. наук: 05.17.06 / Петров Андрей Валерьевич. – М., 2013. – 25 с.

73. Пат. 2007/0134151 A1, US, МПК C01B 31/04, D01F 9/12. Ultrafine porous graphitic carbon fiber and preparation method thereof / Seong–Mu Jo, Dong–Yong

Kim, Byung–Doo Chin, Sung–Eon Hong. № 11/607520, заявл. 01.12.2006, опубл. 14.06.2007.

74. Пат. 2006/0024399 A1, US, МПК B29B 9/00. Apparatus and method for manufacturing polymeric fibrils / Haw–Jer Chang, Hung–En Chen, Po–Hsiung Huang, Jen–Hsiung Lee, Ching–Hui Tseng. № 11/190720, заявл. 27.07.2005, опубл. 02.02.2006.

75. Пат. 2007/0141333 A1, US, МПК D02G 3/00. Emulsion–based control of electrospun fiber morphology / Venkatram P. Shastri, Jay C. Sy, I–Wey Chen. № 10/594094, заявл. 17.03.2005, опубл. 21.07.2007.

76. Пат. 2006/0213829 A1, US, МПК B01D 24/00, B01D 39/00. Production of sub–micron diameter fibers by two–fluid electrospinning process / Gregory C. Rutledge, Gian H. Yu, Sergey V. Fridrich. № 11/089931, заявл. 25.03.2005, опубл. 28.09.2006.

77. Пат. 2006/0226580 A1, US, МПК B29C 47/00. Electrospinning of fine hollow fibers / Younan Xia, Dan Li. № 11/097975, заявл. 29.03.2005, опубл. 12.10.2006.

78. Пат. 2003/0026985 A1, US, МПК D01D 5/24. Tubes having internal diameters in the nanometer range / Andreas Greiner, Joachim H. Vendorff, Haoking Hou, Jun Zeng, Dierk Landwehr, Johannes Averdung. № 10/193918, заявл. 15.07.2002, опубл. 06.02.2003.

79. Пат. 2006/0292370 A1, US, МПК D02G 3/00. Fibers from polymer nanoclay nanocomposites by electrospinning / Yong Lak Joo, Huajun Zhou. №11/453814, заявл. 16.06.2006, опубл. 28.12.2006.

80. Пат. 2008/0018015 A1, US, МПК B29 47/88. Method of producing fibers by electrospinning at high pressure / Mark MsHugh, Zhihao Shen, Diane Gee, Georgious Carles, Jose Nepomuceno. № 10/596318, заявл. 23.12.2004, опубл. 24.01.2008.

81. Пат. 2005/0104258 A1, US, МПК D01D 5/098, B29C 47/00. Patterned electrospinning / John D. Lennhoff. № 10/967627, заявл. 18.10.2004, опубл. 19.05.2005.

82. Пат. 2003/0207638 A1, US, МПК B32B 25/10. Electroprocessed polymers to form footwear and clothing / Garry L. Bowlin, David G. Simpson, Gary Wnek. № 10/407198, заявл. 07.04.2003, опубл. 06.11.2003.

83. Пат. 2005/0247236 A1, US, МПК D01F 2/02, B29C 47/00. Cellulose solution in novel solvent and electrospinning thereof / Margaret Wilde Frey, Yong Lak Joo. № 10/834041, заявл. 29.04.2004, опубл.10.11.2005.

84. Пат. 2007/0116640 A1, US, МПК C01G 23/047, D01D 5/30. Titanium dioxide nanorod and preparation method thereof / Dong–Yong Kim, Seong–Mu Jo, Byung–Doo Chin, Jae–Pyoung Ahn, Mi–Yeon Song, Young–Rack Ahn. № 11/454205, заявл. 15.06.2006, опубл. 24.05.2007.

85. Пат. 2007/0187862 A1, US, МПК D01D 5/30 C07K 14/78. Concentrated aqueous silk fibroin solution and use thereof / David L. Kaplan, Ung–Jim Kim, Jaehyung Park, Hyuong–Joon Jin. № 11/247358, заявл. 11.10.2005, опубл. 12.08.2007.

86. Пат. 2006/0153904 A1, US, МПК A61F 13/02. Non–wowen fiber assemblies / Daniel H. Smith, Darell H. Reneker. № 10/510457, заявл. 04.04.2003, опубл. 15.07.2006.

87. Соколов В.В. Волокнистые материалы на основе аминосодержащих сополиметакрилатов, полученные методом электроформования: автореф. дис. … канд. хим. наук: 05.17.06 / Соколов Вячеслав Вячеславович. – М., 2013. – 24 с.

88. Пат. 6592623 B1, US, МПК A61F 2/08. Engineered muscle / Gary L. Bowlin, Gary Wnek, David G. Simpson, Louis Terracio. № 09/386273, заявл. 31.08.1999, опубл. 15.07.2003.

89. Пат. 2008/0038052 A1, US, МПК A61K 9/14, A61K 35/12, A61P 41/00. Electroprocessed collagen and tissue engineering / David G. Simpson, Gary L. Bowlin, Gary E. Wnek, Peter J. Stevens, Marcus E. Carr, Jamil A. Matthews, Saravanamoorthy Rajendran. № 11/842748, заявл. 21.08.2007, опубл. 14.02.2008.

90. Пат. 2004/0116032 A1, US, МПК D04H 3/00. Electroprocessed collagen / Gary L. Bowlin, Gary Wnek, David G. Simpson. №10/630624, заявл. 29.07.2003, опубл. 17.06.2004.

91. Пат. 2007/0275458, US, МПК C12M 1/14. Three dimensional–bio–mimicking active scaffolds / Pelagia–Irene Gouma. № 11/634590, заявл. 06.12.2006, опубл. 29.11.2007.

92. Пат. 2006/0204539 A1, US, МПК A61F 2/02. Electrospun cell matrices / Anthony Atala, James Joo, Grace Lim, Richard Czerw, Shay Sokel, Joel Stitzel. № 11/083853, заявл. 18.03.2005, опубл. 14.09.2006.

93. Пат. 2006/0240061 A1, US, МПК A61F 2/06, A61K 35/14, A61F 2/04, C12N 5/08. Tissue engineered blood vessels / Anthony Altala, Shay Soker, James J. Yoo. № 11/372743, заявл. 10.03.2006, опубл. 26.10.2006.

94. Пат. 2006/0085063 A1, US, МПК A61F 2/06. Nano and microscale engineering of polymeric scaffolds for vascular tissue engineering / V. Prasad Shastri, Jay Sy. № 11/252229, заявл. 17.10.2005, опубл. 20.04.2006.

95. Пат. 2007/0298072 A1, US, МПК A61F 2/01, A61L 17/06, B32B 5/14. Cylindrical body and manufacturing method thereof / Eiichi Kitazono, Hiroaki Kaneko, Takanori Miyoshi, Shinya Komura, Ryo Saito. № 11/791115, заявл. 18.11.2005, опубл. 27.12.2007.

96. Пат. 2005/0260706 A1, US, МПК D05M 15/00. Silk biomaterials and methods of use thereof / David L. Kaplan, Hyuong–Joon Jin, Gregory Rutledge, Sergey Fridrich. № 11/020650, заявл. 23.12.2004, опубл. 24.11.2005.

97. Пат. 6790455 B2, US, МПК A61F 2/00. Cell delivery system comprising a fibrous matrix and cells / Benjamin Chu, Benjamin S. Hsiao, Michael Hadjiargyrou, Dufei Fang, Xinhua Zong, Kwangsok Kim. № 09/953114, заявл. 14.09.2001, опубл. 14.09.2004.

98. Пат. 2006/0263417 A1, US, МПК A61K 35/12, B32B 27/04, A61K 9/70. Electrospun blends of natural and synthetic polymer fibers as tissue engineering scaffold / Peter I. Lelkes, Mengyan Li, Mark Mondrinos, Frank Ko. № 11/431484, заявл. 10.05.2006, опубл. 23.11.2006.

99. Пат. 2008/0131965 A1, US, МПК C12N 5/08, B29C 47/00, C12N 5/00. Preform produced by electrospinning method for producing the same and use of such a preform / Franciscus Petras Thomas Baaijens. № 11/587641, заявл. 28.04.2005, опубл. 05.06.2008.

100. Пат. 2006/0253192 A1, US, МПК A61F 2/24, C12N 5/08. Production of tissue engineered heart valves / Anthony Atala, James J. Joo. 11/373066, заявл. 10.03.2006, опубл. 09.11.2006.

101. Пат. 2006/0257377 A1, US, МПК A61K 35/12. Production of tissue engineered digits ad limbs / Anthony Altala, James J. Yoo, Grace Lim, Sang Jin Lee. № 11/373046, заявл. 10.03.3006, опубл. 16.11.2006.

102. Пат. 2003/0017208 A1, US, МПК A61K 9/14. Electrospun pharmaceutical compositions / Francis Ignatious, John M. Baldoni. № 10/181640, заявл. 25.01.2001, опубл. 23.01.2003.

103. Пат. 2005/0158362 A1, US, МПК A61F 2/00. Polymeric, fiber matrix delivery systems for bioactive compounds / Margaret A. Wheatley, Frank K. Ko, Dalia El–Sherif, Nikhil Dhoot, Saravanan Kanakasabai, Meriem Benjelloun, Baohua Han. № 10/312189, заявл. 25.06.2001, опубл. 21.07.2005.

104. Пат. 2007/0225631 A1, US, МПК A61F 38/00, A61K 38/17, C07K 1/00. Sealants for skin and other tissues / Gary L. Bowlin, David G. Simpson, Gary E. Wnek, Marcus E., Carr JR., Peter J. Stevens, Garry Cadd, Kelman Cohen. № 10/588344, заявл. 06.10.2003, опубл. 27.09.2007.

105. Сонина А.Н. Исследование волокнообразующих свойств раствора хитозана в условиях электроформования: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06 / Сонина Анастасия Николаевна. – М., 2013. – 20 с.

106. Пат. 2004/0030377 A1, МПК A61F 2/06. Medicated polymer–coated stent–assembly / Alexander Dubson, Eli Bar. № 10/433620, заявл. 17.12.2001, опубл. 12.02.2004.

107. Пат. 2007/0031607 A1, US, МПК B05D 1/04, B05B 5/025, H05C 1/00. Method and apparatus for coating medical implants. Alexander Dubson, Ori Katz–Oz, Eli Bar. № 11/398573, заявл. 06.04.2006, опубл. 08.02.2007.

108. Пат. 2319369 РФ, МПК A01G 1/04. Способ тиражирования мицелия / Товмаш А. В., Полевов В. Н., Шепелев А. Д. № 2005127208/13, заявл. 30.08.2005, опубл. 20.03.2008.

109. Пат. 2307428 РФ, МПК H01M 2/16. Нетканый микропористый материал для химических источников тока и способ его получения / Захарьян А. А., Садовский Б. Ф., Будыка А. К., Филатов Ю. Н., Саакян С. Г. № 2003131003/09, заявл. 21.10.2003, опубл. 27.09.2007.

110. Пат. 7264762 B2, US, МПК D01F 1/09, H05B 7/00. Electrospinning ultrafine conducting polymeric fibers / Frank K. Ko, Alan G. MacDiarmid, Ian D. Norris, Manal Snaker, Ryzard M. Lec. 10/169216, заявл. 01.01.2001, опубл. 04.09.2007.

111. Пат. 2006/0066201 A1, US, МПК H01J 1/14. Carbon–fibre web structure type field emitter electrode and fabrication method of the same / Seung Hyun Ra, Kay Hyeok An, Young Hee Lee, Jong Mueon Lee. № 11/064960, заявл. 25.02.2005, опубл. 30.03.2006.

112. Пат. 2007/0261959 A1, US, МПК B05D 3/00, G01N 27/36. Ultra–sensitive metal–oxide gas sensor and fabrication method thereof / II–Doo Kim, Jae–Min Hong, Dong–Young Kim, Seong Mu–Jo, Avner Rothschild, Harry L. Tuller. № 11/644121, заявл. 22.12.2006, опубл. 15.11.2007.

113. Пат. 2006/0019096 A1, US, МПК D02G 3/00. Field–responsive superparamagnetic composite nanofibers and methods of use thereof / T. Alan Hatton, Gregory S. Rutledge, Harpreet Singh, Mao Wang. № 11/141205, заявл. 01.06.2005, опубл. 26.01.2006.

114. Пат. 2005/0109385 A1, US, МПК H01L 31/00. Dye–sensitized solar cell based on electrospun ultrafine titanium–dioxide fibers and fabrication method thereof / Dong–Young Kim, Seong–Mu Jo, Wha–Seop Lee, Mi–Yeon Song, Do–Kyun Kim. № 10/971236, заявл. 22.10.2004, опубл. 26.05.2005.

115. Пат. 2349369 РФ, МПК B01D 39/16. Фильтрующий материал и способ его получения / Капустин И. А., Филатов Ю. Н., Филатов И. Ю., Архипов С. Ю., Огородников Б. И., Будыка А. К. № 2007139574/15, заявл. 26.10.2007, опубл. 20.03.2009.

116. Пат. 7318853 B2, МПК B01D 39/16. Polymer, polymer microfiber, polymer nanofiber and applications including filter structures / Hoo Y. Chung, John R. B. Hall,

Mark A. Gogins, Douglas G. Crofoot, Thomas M. Weik. №11/592402, заявл. 02.10.2006, опубл. 15.01.2008.

117. Пат. 2363519 РФ, МПК B01D 39/16, A62B 7/00. Фильтрующий материал для респираторов и респиратор / Пестун А. Ф., Соловьёв С. Н., Филатов Ю. Н., Филатов И. Ю., Щербакова О. А. № 2008115635/15, заявл. 23.04.2008, опубл. 10.08.2009.

118. Козлов В.А. Разработка технологии получения нетканых материалов на основе смесей фторполимеров методом электроформования: автореф. дис. … канд. тех. наук: 05.17.06 / Козлов Василий Александрович. – М., 2011. – 22 с.

119. Пат. 6994742 B2, US, МПК B01D 46/00, B01D 39/16. Filtration arrangement utilizing pleated construction and method / Marty A. Barris, Mark A. Gogins, Thomas M. Weik. № 10/838445, заявл. 03.03.2004, опубл. 07.02.2006.

120. Пат. 6716274 B2, US, МПК B01D 46/02, B01D 46/04. Air filter assembly for filtering an air stream to remove particulate matter entrained in the stream / Mark A. Gogins, Thomas M. Weik. № 09/871575, заявл. 15.05.2001, опубл. 06.04.2004.

121. Пат. 7270692 B2, US, МПК B01D 46/02, B01D 39/16. Air filtaration arrangements having fluted media constructions and methods / Gary R. Gillingham, Mark A. Gogins, Thomas M. Weik. № 11/411577, заявл. 25.04.2006, опубл. 18.09.2007.

122. Гуляев А.И. Технология электроформования волокнистых материалов на основе полисульфона и полифенилиденфталида: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06 / Гуляев Артём Игоревич. – М., 2009. – 24 с.

123. Ma M., Hill R.M., Lowery J.L., Fridrikh S.V., Rutledge G.C. Electrospun poly(styrene–block–dimethylsiloxane) block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity // Langmuir. – 2005. – № 21. – P. 5549–5554.

124. Acatay K., Simsek E., Ow–Yang C., Menceloglu Y.Z. Tunable, super–hydrophobically stable polymeric surfaces by electrospinning // Angew.Chem. Int. Ed. – 2004. – № 43. – P. 5210–5213.

125. Gu Z.Z., Wei H.M., Zhang R.Q., Han G.Z., Pan C., Zhang H., et al. Artificial silver ragwort surface // Appl. Phys. Lett. – 2005. – № 86. – P. 201915/201913.

126. Ma M., Mao Y., Gupta M., Gleason K.K., Rutledge G.C. Superhydrophobic fabrics produced by electrospinning and chemical vapor deposition // Macromolecules. – 2005. – № 38. – P. 9742–9748.

127. Shang H.M., Wang Y., Takahashi K., Cao G.Z., Li D., Xia Y.N. Nanostructured superhydrophobic surfaces // J. Mater. Sci. – 2005. – № 40. – P. 3587–3591.

128. Jiang L., Zhao Y., Zhai J. A lotus–leaf–like superhydrophobic surface: a porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydro–dynamics // Angew Chem Int Ed. – 2004. – № 43. –P. 4338–4341.

129. Пат. 2006/0094320 A1, US, МПК B32B 5/26, B32B 7/02, D04H 5/00. Gradient nanofiber materials and methods for making same / Fung–jou Chen, Lei Huang, Jeffrey D. Lindsay. № 10/979710, заявл. 02.11.2004, опубл. 04.05.2006.

130. Шутов А. А. Формирование и зарядка струй в электрическом поле: автореф. дис. … д–ра физ.–мат. наук: 02.00.04 / Шутов Александр Алексеевич. – М., 2008. – 47 с.

131. Dao T.A., Jirsak O. Contribution to Study of Needleless Electrospinning Mechanism // Nanofibers for the 3–D Millenium conference proceedings. – 2009. – P. 39–44.

132. Гуляев А.И., Филатов Ю.Н., Тенчурин Т.Х. Исследование электроформования ультратонких волокон из полифениленфталида // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4. – № 5. – С. 80.

133. Andrady A. L. Science and technology of polymer nanofibers. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008. – 403 p.

134. Пат. 20090148547 A1, US, МПКB29C47/10. Device for production of nanofibres through electrostatic spinning of polymer solutions / David Petras, Ladislav Mares, Jan Cmelik, Karel Fiala. № 12/302956, заявл. 01.06.2007, опубл. 11.06.2009.

135. Пат. 8418648 B2, US, МПКB05B5/025. Method and device for production of a layer of nanoparticles or a layer of nanofibres from solutions or melts of polymers / Miroslav Maly, David Petras, Ladislav Mares. №12/526578, заявл. 30.01.2008, опубл. 16.04.2013.

136. Филатов Ю.Н., Перминов Д.В., Косович Л.Ю. Электроформование микро– и нановолокнистых материалов в России. Тезисы докладов II–й научно–практической конференции “Нанотехнологии в текстильной и лёгкой промышленности” (12 – 14 апреля 2011 г.). – М., 2011. – С. 4–6.

137. Megelski S., Stephens J. S., Chase D. B., Rabolt J. F. Micro– and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers // Macromolecules. – 2002. – № 35.– P. 8456–8466.

138. Fong H., Chun I., Reneker D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning // Polymer. – 1999. – № 40. –P. 4585–4592.

139. Mituppatham C., Nithitanakul M., Supaphol P. Ultrafine Electrospun Polyamide–6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter // Macromol. Chem. Physic. – 2004. – № 205. – P. 2327–2338.

140. Morozov V.N., Morozova T.Y., Kallenbach N.R. Atomic force microscopy of structures produced by electrospraying of polymer solutions. // Int. J. Mass. Spectrom. – 1998. –№ 178. – P. 143–159.

141. He W., Ma Z.W., Yong T., Teo W.E., Ramakrishna, S. Fabrication of collagen–coated biodegradable copolymer nanofiber and their potential forendothelial cell growth // Biomaterials. – 2005. – № 26(36). – P. 7606–7615.

142. Орленева А.П. Динамические свойства концентрированных и полуразбавленных растворов полидиметилдиаллиламмоний хлорида и его комплексов с додецилсульфатом натрия**:** автореф. дис. … канд. хим. наук: 02.00.06 / Орленева Анна Павловна. **–** М., 1998. – 20 с.

143. Филатов, Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ–процесс). – М. : Нефть и Газ, 1997. – 298 с.

144. Zeng J., Xu X., Chen X.,Liang Q., Bian X., Yang L., Jing X. Biodegradable electrospun fibers for drug delivery // J. Control Release. – 2003. – № 92. – P. 227–231.

145. Elmarco S.R.O. Руководство по обслуживанию NS LAB, производственная серия 200/500 / –Elmarco S.R.O. – Либерец, 2011. – 122 с.

146. Jarusuwannapoom T., Hongrojjanawiwat W., Jitjaicham S., Wannatong L., Nithitanakul M., Pattamaprom C., Koombhongse P., Rangkupan R., Supaphol P. Effect

of solvents on electro–spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers // Euro. Polym. J. – 2005. – № 41. – P. 409–421.

147. Афанасов И.М., Матвеев А.Т. Получение нановолокон методом электроформования. – М., 2010. – 83 с.

148. Zhong X.H., Kim K.S., Fang D.F., Ran S.F., Hsiao B.S., Chu B. Structure and process relationship of Electrospun bioadsordable nanofiber membranes // Polymer. – 2002. – № 43. – P. 4403–4412.

149. Choi J.S., Lee S.W., Jeong L., Bae S.H., Min B.C., Youk J.H., Park W.H. Effect of organosoluble salts on the nanofibrous structure of electrospun poly(3–hydroxybutirate–co–3–hydroxyvalerate) // Internation Journal of Biological Macromolecules. – 2004. – № 34. – P. 249–256.

150. Son W.K., Jouk J.H., Lee T.S., Park W.H. Electrospining of ultrafine cellulose acetate fibers: studies of a new solvent system and deacetilation of ultrafine cellulose acetate fibers // J. Polym. Sci. Pt. B–Polym. Phys. – 2004. – № 42. – P. 5–11.

151. Son W.K., Jouk J.H., Lee T.S., Park W.H. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. // Polymer. – 2004. – № 45. – P. 2959–2966.

152. Hsu C.M., Shivakumar S. N,N–Dimethylformamide Additions to the Solution for the Electrospinning of Poly(e–caprolactone) Nanofibers // Macromol. Mater. Eng. – 2004. – № 289. – P. 334–340.

153. Lee K.H., Kim H.Y., Ra Y.M., Lee D.R. Characterization of nano–structured poly(e–caprolactone) nonwowen mats via electrospinning // Polymer. – 2003. – № 44. – P. 1287–1294.

154. Wannatong L., Sirivat A., Supaphol P. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study of polystyrene // Polym. Int. – 2004. – № 53. – P. 1851–1859.

155. Demir, M.M., Yilgor I., Yilgor E., Erman B. Electrospinning of polyurethane fibers // Polymer. – 2002. – № 43(11). – P. 3303–3309.

156. Bognitzki M., Frese T., Steinhart M., Greiner A., Wendorff J. H., Schaper A., Hellwig M. Preparation of fibers with nanoscaled morphologies: electrospinning of polymer blends // Polymer Engineering and Science. – 2001. – № 41(6). – P. 982–989.

157. Casper C.L., Stephens J.S., Tassi N. G., Chase D. B., Rabolt J. F. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process // Macromolecules. – 2004. – № 37(2). – P. 573–578.

158. Nieh, S., Nguyen T. Effects of Humidity, Conveying Velocity, and Particle Size on Electrostatic Charges of Glass Beads in a Gaseous Suspension // Flow. J. Electrostal. – 1988. – № 21. – P. 99–114.

159. Li D., Babel A., Jenekhe S. A., Xia Y. Nanofibers of conjugated polymers prepared by electrospinning with a two–capillary spinneret // Advanced Materials. – 2004. – № 16(22). – P. 2062–2066.

160. Li D., McCann J. T., Xia Y. Use of electrospinning to directly fabricate hollow nanofibers with functionalized inner and outer surfaces // Small. –2005. – № 1(1). –P. 83–86.

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

162. Бокша М. Ю. Растворитель как рецептурный фактор управления процессом переработки и совмещения полимеров: автореф. дис. … канд. тех. наук: 05.17.06 / Бокша Марианна Юрьевна. – М., 2010. – 24 с.

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

164. A.N. Matyushin, L.S. Gal’braikh, Ya.V. Kravchenko. Properties of dilute solutions of polymer mixtures intended for preparation of nanofibrous materials of

increased hydrophobicity by capillaryless electroforming. // Fibre Chemistry. – 2012. – V. 44. – Issue 2. – P. 75–78.

165. Щербина Л. А., Геллер Б. Э., Геллер А. А. Априорная оценка некоторых физико–химических свойств плёнко– и волокнообразующих полимеров. – Могилёв, 2008. – 136 с.

166. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. – М. : Химия, 1996. – 432 с.

167. Малкин А.Я. // В сб.: Реология и переработка полимеров. – М. : НПО “Пластик”. – 1980. – С. 3–4.

168. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. Модификация кристаллизующихся полимеров // Пластические массы, 2000. – № 9. – С. 7–11.

169. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – Киев: Наукова думка, 1980. – 260 с.

170. Тагер А.А. Физико–химия полимеров. 4–е изд., перераб. и доп.Учеб. пособие для хим. фак. ун–тов / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. – М. : Научный мир, 2007. – 573 с.

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

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

173. Грунин Ю.Б., Грунин Л.Ю., Никольская Е.А., Hiltunen Y. Принцип прямого определения влагосодержания целлюлозы на основе ^{1}H ЯМР–релаксометрии // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. – № 2. – С. 153–158.

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

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

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

177. Матюшин А.Н., Гальбрайх Л.С., Кравченко Я.В. Исследование процесса получения нановолокнистых материалов повышенной гидрофобности из смеси полимеров методом бескапиллярного электроформования // Тез. докладов Межд. Научно–технич. конф. «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль–2011). – М. : ФГБОУ ВПО МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2011. – С. 115–116.

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

179. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. – М. – Нижний Новгород, издательский центр “Академия”, 2003. – 366 с.

180. Белоусов В. В., Долотов П. Н., Князев Е. Н. Вискозиметр “РПЭ–1М”, техническое описание и инструкция по эксплуатации. – М. : НПО Химавтоматика, 1988. – 102с.

181. ГОСТ 20216–74. Латексы. Метод определения поверхностного натяжения. Введён 01.01.1976. – М. : ИПК Издательство стандартов Государственный комитет СССР по стандартам, 1974. – 7 с.

182. Растровый электронный микроскоп [Электронный ресурс] / Wikipedia®. – 2013. – Режим доступа: http://goo.gl/VkwY6E.

183. Электронный микроскоп Phenom [Электронный ресурс] / Информационный отдел СПбГУ ИТМО. – 2013. – Режим доступа: http://faculty.ifmo.ru/mv/index.php?option=com_content&view=article&id=73:phenom&catid=37:2009–06–30–10–22–27&Itemid=66.

184. Краткий обзор характеристик и возможностей ЯМР–анализатора «Спин Трэк» [Электронный ресурс] / ООО «Резонансные системы». – 2013. – Режим доступа: http://www.nmr–design.com/ru/analyzer.html.

185. Автоматический тестер фильтров 3160 [Электронный ресурс] / TSI GmbH. – 2013. – Режим доступа: http://tsi–russia.ru/product/parent/5/products_id/6.

Приложение 1

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ДИЗАЙНА И ТЕХНОЛОГИИ

«СОГЛАСОВАНО»
Зав. каф. технологии химических волокон и наноматериалов
проф. Гальбрайх Л.С.

«30» сентября 2013 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по научной работе
проф. Шустов Ю.С.

«30» сентября 2013 г.

РЕГЛАМЕНТ НА ПОЛУЧЕНИЕ РАЗОВОЙ ПАРТИИ ФИЛЬТРУЮЩЕГО НАНОВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА С ПОВЫШЕННОЙ ГИДРОФОБНОСТЬЮ НА УСТАНОВКЕ «NANOSPIDER NS LAB 200S»

Срок действия регламента до “31” декабря 2019 г.

Составил: асп. Матюшин А. Н.

Содержание

		стр.
1	Назначение продукции…….	3
2	Описание установки и процесса электроформования фильтрующего материала……	4
3	Характеристика используемого сырья и параметров процесса электроформования……..	7
4	Основные методы анализа сырья, формовочных растворов и готового материала……...	8
5	Электроформование волокнистых материалов……	12
6	Охрана труда и техника безопасности……	14
	Литература……	15

1 Назначение продукции

Фильтрующие волокнистые материалы, полученные по технологии электроформования, обладают комплексом уникальных свойств, обусловленных как наноразмером входящих в их состав полимерных волокон, так и наличием остаточного электрического заряда, сохраняющегося в таких материалах в течение нескольких лет после их получения и обеспечивающего повышенные фильтрующие свойства [1].

Получение фильтрующих нановолокнистых материалов из полимерных смесей, компоненты которых влияют на свойства конечного материала, позволяет не только получить материал с новыми свойствами, но и изменять их при необходимости за счёт изменения состава смеси или соотношения её компонентов [2].

В настоящее время применение полимерных смесей для электроформования недостаточно изучено на практике. Кроме того, возможность такого применения зачастую ограничена свойствами и совместимостью конкретных полимеров. На основании результатов проведённых исследований определены условия получения нетканых нано- и субмикроволокнистых материалов на установке бескапиллярного электроформования «Nanospider™ NS Lab 200S» из растворов совместимых технологически, но несовместимых термодинамически полимеров. Полученные нано- и субмикроволокнистые материалы обладают повышенной гидрофобностью и высокой фильтрующей способностью, и предназначены для использования в области воздушной фильтрации и сорбции нефтепродуктов.

2 Описание установки и процесса электроформования фильтрующего материала

Лабораторная установка бескапиллярного электроформования «Nanospider™ NS Lab 200S» является сложным оборудованием для получения нано- и субмикроволокнистых нетканых материалов.

В установке, общий вид которой показан на рисунке 1, а схема процесса бескапиллярного электроформования – на рисунке 2, реализован принцип электростатического волокнообразования – волокнообразования из полимерного раствора под воздействием электростатического поля высокого напряжения, которое генерируется между волокнообразующим (формовочным) и осадительным электродами. Как формовочный электрод, так и осадительный электрод подсоединены к источникам высокого напряжения.

Рисунок 1 - Лабораторная установка NS LAB 200S.

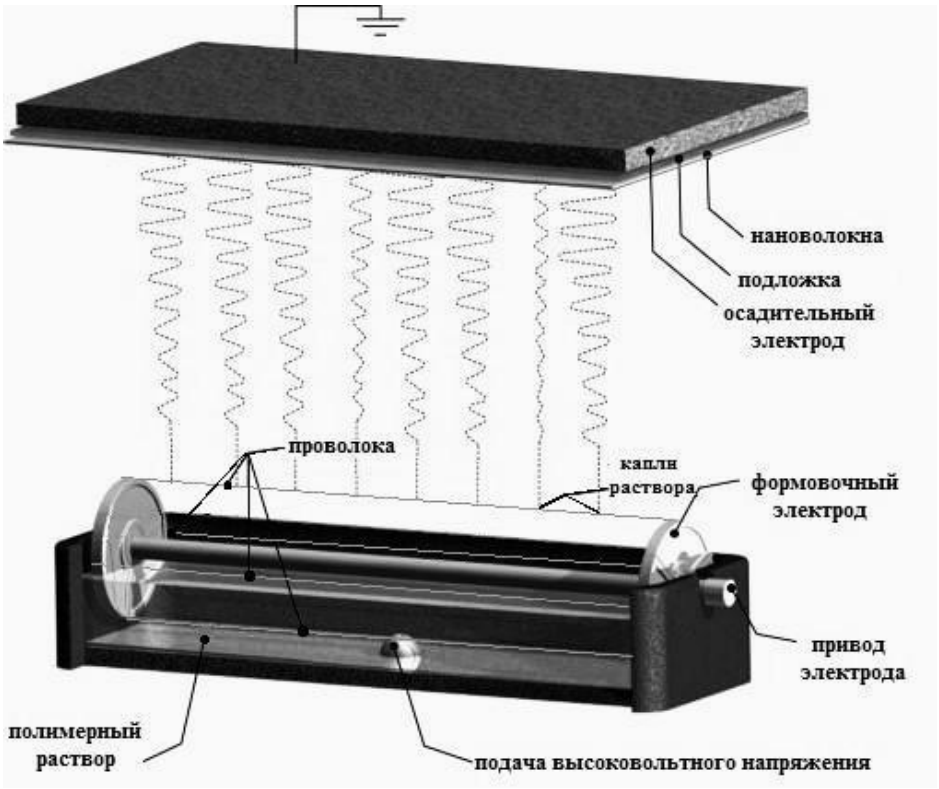


Рисунок 2 – Схема процесса бескапиллярного электроформования по технологии Nanospider™ с использованием четырёхструнного формовочного электрода.

В отличие от установок капиллярного электроформования, в технологии Nanospider™ используются не формовочные капилляры, а цилиндрические или струнные (в зависимости от свойств формовочного раствора) формовочные электроды, частично погружённые в раствор полимера с открытой поверхностью и вращающиеся во время процесса электроформования. На вращающемся электроде создаётся тонкий слой раствора, который под воздействием высокого напряжения постепенно преодолевает поверхностное напряжение и гравитацию, и начинает перемещаться в форме тонких струй от поверхности формовочного электрода вверх, к осадительному электроду. При движении полимерного раствора под воздействием электростатического поля происходит многократное расщепление материнской струи на множество дочерних струй, и испарение из них растворителя. Нетканый нано- и субмикроволокнистый материал образуется при самопроизвольной укладке отдельных волокон на подкладочный материал, за которым находится осадительный электрод.

Максимальная величина напряжения, которое может быть подведено к электродам, составляет 80 кВ, максимальный ток процесса – 1,87 мА. Межэлектродное расстояние может регулироваться в пределах от 10 до 19 см. Скорость вращения формовочного электрода подбирается для конкретного раствора в зависимости от его вязкости и производительности процесса и может регулироваться в пределах от 1 до 16 оборотов в минуту. Объём формовочного раствора, заливаемый в формовочную ванну, зависит от типа выбранного электрода и составляет 180-220 мл в случае цилиндрического электрода и 200-240 мл в случае струнного для большой ванны, либо 20-25 мл для малообъёмной ванны (которая используется для формования небольших количеств материала).

Подкладочный материал, находящийся перед осадительным электродом, может протягиваться со скоростью от 0,13 до 1,56 м/мин, что позволяет непрерывно формовать слой волокнистого нетканого материала.

Пары растворителя уносятся из формовочной камеры установки с помощью системы принудительной вентиляции. Существуют определённые требования к используемым для процесса растворителям [3]:

-температура кипения в интервале 80°С – 200°С;

- давление насыщенных паров в интервале 0,35 – 10 кПа при 20°С;

-динамическая вязкость 0,1 – 3 Па·с (в ряде случаев до 7 Па·с);

- поверхностное натяжение не выше 50 мН/м;

- электропроводность в интервале 10^{-6} – 10^{-2} См/м.

Для изменения поверхностного натяжения и/или электропроводности, которые в большей степени зависят от свойств применяемого растворителя, могут использоваться различные добавки [4].

3 Характеристика используемого сырья

Для выпуска разовой партии нановолокнистого материала повышенной гидрофобности в качестве полимерного сырья используют фторопласт Ф-42 “В”, полистирол и сополимер стирола с акрилонитрилом марки Porene® 121PC, в качестве растворителя – диметилформамид, в качестве подложки - полипропиленовый нетканый материал.

Таблица 1 - Характеристика сырья

Наименование	ГОСТ, ТУ	Показатели	Значения
Фторопласт Ф-42 “В”	ГОСТ 25428-82 с изм. 1	Внешний вид Цвет Массовая доля воды, %, не более Молекулярная масса	Порошок, размер частиц менее 0,25 мм Белый 0,04 251 ± 10 кДа
Полистирол	ГОСТ 20282-86	Внешний вид Цвет Массовая доля воды, %, не более Молекулярная масса	Гранулят, размер частиц 2-3 мм Прозрачный 0,1 69 ± 5 кДа
Сополимер стирола с акрилонитрилом марки Porene® 121PC	производство «Thai Petrochemical Industry Co. LTD» (Таиланд)	Внешний вид Цвет Массовая доля воды, %, не более Молекулярная масса	Гранулят, размер частиц около 3 мм Прозрачный 0,1 73 ± 5 кДа
Диметилформамид “хч”	ГОСТ 20289-74 с изм. 1,2	Содержание основного вещества, % не менее Массовая доля воды, %, не более	99,9 0,05
Хлорид аммония “хч”	ГОСТ 3773-72	Содержание основного вещества, % не менее Массовая доля нерастворимых в воде веществ, не более	99,5 0,002
Нетканый материал из полипропилена	ТУ 8390-010-74582615-2009	Поверхностная плотность, г/м^2 Толщина, мм	20 0,25-0,30

4 Основные методы анализа сырья, формовочных растворов и готового материала

4.1 Определение поверхностной плотности нетканого материала подложки

Для определения поверхностной плотности материала подложки вырезанные 10 образцов размером 100 х 100 мм взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

За поверхностную плотность ($г/м^2$) принимается среднеарифметическое значение поверхностной плотности всех параллельных проб. Вычисление проводится с точностью до четвёртого десятичного знака с последующим округлением до второго десятичного знака.

4.2 Определение влажности полимеров [5]

Метод основан на определении количества влаги, удаляемой из навески образца (0,1 г), взятой с аналитической точностью, при высушивании его до постоянной массы при 90-110 °С. Расчёт содержания влаги (W) проводится по уравнению:

$$W = (g_1 – g_2) \times 100 / (g_1 – g), \%,$$

где g_1 - масса бюкса с навеской до высушивания, г; g_2 - масса бюкса с навеской после высушивания, г; g - масса бюкса, г.

4.3 Определение молекулярной массы полимеров

Определение вязкости растворов полимеров проводят в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при температуре термостатирования 25°С ± 0,1°С. Допустимое расхождение времени истечения для одной концентрации составляет 0,2 с. Исходный объём раствора полимера 8 мл. Дальнейшее разбавление раствора проводят непосредственно в вискозиметре последовательным добавлением порций чистого растворителя.

Расчёт удельной вязкости $\eta_{уд}$ проводят по формуле:

$$\eta_{уд} = \frac{(\tau - \tau_0)}{\tau_0}$$

где τ – время истечения раствора, с;

τ_0 – время истечения растворителя, с.

Затем рассчитывают приведённую вязкость по формуле:

$$\eta_{прив} = \frac{\eta}{C_i}$$

где C_i – концентрация раствора, г/дл.

Значение характеристической вязкости [η] индивидуальных полимеров находят путем построения концентрационных зависимостей приведённой вязкости растворов в ДМФА и их экстраполяции к нулевой концентрации раствора.

Расчёт молекулярной массы индивидуальных полимеров проводят по уравнению Марка-Куна-Хаувинка [6]:

для Ф-42В, растворитель ДМФА: $[\eta] = 1{,}38 \cdot 10^{-4} M^{0{,}78}$

для ПС, растворитель ДМФА: $[\eta] = 1{,}15 \cdot 10^{-4} M^{0{,}73}$

для САН, растворитель ДМФА: $[\eta] = 1{,}8 \cdot 10^{-4} M^{0{,}71}$

где $[\eta]$ - характеристическая вязкость раствора, дл/г; M - молекулярная масса полимера, Да.

4.4 Определение вязкости формовочного раствора

Вязкость растворов определяют в ротационном вискозиметре “Полимер РПЭ-1М.1” в ячейке цилиндр-цилиндр при заданной температуре. Ротационный вискозиметр “Полимер РПЭ-1М.1” состоит из двух основных узлов: из вискозиметра и блока измерений. Принцип действия вискозиметра основан на измерении момента сопротивления сдвигу исследуемого материала, помещённого в зазор между воспринимающими элементами, при вращении одного из них с

постоянной угловой скоростью, путём преобразования угла закручивания упругого элемента во временной интервал, пропорциональный вязкости [7].

Напряжение сдвига и вязкость рассчитывают по формулам:

$$\tau = K \cdot \alpha \text{ , } \eta = \tau / \gamma \text{ ,}$$

где τ - напряжение сдвига, Па; К - постоянная цилиндра (K_{S1}=0.615), Па/дел; α - показание прибора, дел; γ - скорость сдвига, $с^{-1}$; η -вязкость, Па·с.

4.5 Определение электропроводности растворов

Электропроводность растворов индивидуальных полимеров и их смесей измеряют при помощи кондуктометрического анализатора жидкостей InoLab Cond 720 (Германия).

Для измерения готовят растворы индивидуальных полимеров и их смесей в различном соотношении в ДМФА с добавкой соли (хлорида аммония). 50 мл исследуемого раствора заливают в измерительную ячейку, в которую погружают электрод, и проводят измерение электропроводности раствора.

4.6 Определение поверхностного натяжения растворов

Определение поверхностного натяжения растворов ПВС производят в тензиометре по методу Дю Нуи (метод отрыва кольца) согласно ГОСТ 20216-74 [8]. Платиновое кольцо поднимается из жидкости, смачивающей его, усилие отрыва (сила поверхностного натяжения) может быть пересчитано в поверхностную энергию.

Измерение проводят при температуре 23±2°С. Платино-иридиевое кольцо прибора диаметром 20 мм устанавливают в горизонтальном положении и вешают на крючок коромысла, регулируя прибор таким образом, чтобы коромысло весов находилось в положении равновесия, при этом указатель шкалы должен находиться в нулевом положении. Предохраняя тензиометр от воздушных потоков, помещают чашку с исследуемой жидкостью под кольцо на регулируемую платформу прибора. При необходимости с поверхности жидкости удаляют воздушные пузырьки и плёнку с помощью фильтровальной бумаги и

немедленно измеряют поверхностное натяжение, чтобы избежать ошибки вследствие образования поверхностной плёнки. Платформу поднимают до тех пор, пока жидкость не войдёт в контакт с кольцом. Затем платформу с помощью регулировочных винтов медленно опускают, отмечая показания шкалы, при котором кольцо отделилось от поверхности жидкости. Для каждого образца проводят три измерения.

Поверхностное натяжение (Q) в миллиньютонах на метр вычисляется по формуле:

$$Q = A \cdot K ,$$

где A — среднее арифметическое трёх измерений; K — цена деления прибора, мН/м (в используемом приборе K = 0,085).

За результат испытания принимается среднее арифметическое трёх измерений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0,5 мН/м.

4.7 Исследование морфологии нано- и субмикроволокнистых материалов

Исследование морфологии нано- и субмикроволокнистых материалов проводится методом электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе Jeol JCM-5000. Нановолокна фиксируются на металлическом носителе с помощью двойного самоклеящегося слоя, на них напыляют платину с помощью вспомогательного устройства Jeol JFC-1600, помещают в Jeol JCM-5000 и делают фотографии при разных степенях увеличения.

5 Электроформование нановолокнистых материалов

5.1 Приготовление формовочного раствора

Приготовление формовочного раствора из смесей полимеров включает растворение полимера или смеси полимеров в диметилформамиде (ДМФА) и добавление хлорида аммония для повышения электропроводности.

Для приготовления 200 г 7,53%-ого формовочного раствора смеси Ф-42 “В” с полистиролом в соотношении 90:10 в 184,94 г (195,9 мл) ДМФА растворяют 13,55 г Ф-42 “В”, 1,51 г полистирола и 0,04 г хлорида аммония (NH_4Cl). Для приготовления 200 г 7,62%-ого формовочного раствора смеси Ф-42 “В” с сополимером стирола и акрилонитрила (САН) в соотношении 90:10 в 184,94 г (195,9 мл) ДМФА растворяют 13,72 г Ф-42 “В”, 1,52 г САН, 184,94 г ДМФА и 0,05 г хлорида аммония (NH_4Cl).

Первым этапом приготовления формовочного раствора является получение раствора полимерной смеси, вторым – введение в него добавки, повышающей электропроводность. Растворение проводят при температуре 40° С в колбах с использованием магнитной мешалки при 600-1000 об/мин.

5.2 Формование нановолокнистого материала

Формовочная ванна оснащается струнным электродом и фиксируется в разъёме, расположенном внутри формовочной камеры установки “Nanospider™ NS Lab 200S”. С пульта управления установкой выставляют межэлектродное расстояние, равное 18 см.

200 мл приготовленного формовочного раствора наливают в формовочную ванну, дверцу формовочной камеры закрывают. С помощью пульта управления установкой устанавливают параметры процесса электроформования: напряжение 60 кВ, скорость вращения формовочного электрода 8 об/мин, скорость протягивания подложки – 0,13 м/мин (минимально возможная).

Для получения достаточно плотного слоя нано- и субмикроволокнистого материала, рекомендуется провести процесс его нанесения на один и тот же участок подложки дважды (отмотав назад после первого нанесения).

Температура в формовочной камере должна поддерживаться на уровне 28 ± 2 °С, а относительная влажность – на уровне 10 ± 5 %. Для этих целей могут применяться либо воздушный обогреватель, установленный у воздухозаборника, и специальная кассета с силикагелем, прикрепляемая непосредственно к воздухозаборной трубе, либо климатическая установка.

Общие характеристики формовочных растворов и параметры процесса электроформования приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Характеристика формовочных растворов и параметры процесса электроформования

Параметры	Значение
Раствор 7,53% масс. смеси Ф-42 “В” с полистиролом в соотношении 90:10	
Содержание Ф-42 “В”, %	6,78
Содержание полистирола, %	0,75
Электропроводность, мкСм/см	115-130
Вязкость, Па·с	1,4-1,5
Поверхностное натяжение, мН/м	38-41
Раствор 7,62% масс. смеси Ф-42 “В” с САН в соотношении 90:10	
Содержание Ф-42 “В”, %	6,86
Содержание САН, %	0,76
Электропроводность, мкСм/см	115-130
Вязкость, Па·с	1,4-1,5
Поверхностное натяжение, мН/м	37-39
Электроформование	
Напряжение, кВ	60-70
Скорость вращения формовочного электрода, об/мин	7-9
Скорость протягивания подложки, м/мин	0,13, 2 прохода
Межэлектродное расстояние, см	18
Влажность, %	< 20
Температура, ºС	20-25

Сформованные материалы содержат нано- и субмикроволокна, а также несут остаточный электрический заряд и обладают повышенной гидрофобностью. Так как нановолокнистый слой не обладает достаточной эксплуатационной прочностью, подложка играет роль армирующего элемента. Поэтому полученный двухслойный материал применяется без отделения нановолокнистого слоя от подложки.

6 Охрана труда и техника безопасности

ДМФА – низколетучий растворитель, предположительно обладающий канцерогенными свойствами [9]. ДМФА раздражает слизистые оболочки глаз. ПДК в воздухе рабочей зоны - 10 мг/м³.

Приготовление полимерных растворов на основе ДМФА следует проводить под тягой, используя защитные перчатки. При работе используется спецодежда.

Лабораторная установка бескапиллярного электроформования “Nanospider™ NS Lab 200S” является сложным оборудованием, и оснащена высокоэффективной системой безопасности, состоящей из множества концевых датчиков, при срабатывании которых (в случае несанкционированного открывания во время процесса какой-либо из дверей или навесных панелей установки) подача питания на электроды и электромоторы прерывается. Помимо концевых датчиков установка содержит датчик расхода воздуха, который срабатывает и также обесточивает установку при нарушении герметичности формовочной камеры или сбое в системе вентиляции (т.е. когда отвод газо-воздушных смесей из формовочной камеры осуществляется недостаточно эффективно). Кроме того, на пульте установки есть кнопка аварийной остановки, нажатие которой также моментально прерывает все процессы.

При электроформовании не используются тонкодисперсные порошкообразные вещества, однако возможен унос отдельных коротких нановолокон без осаждения их на подложку. Но так как при этом попадание их в воздух рабочей зоны невозможно (процесс электроформования осуществляется в герметично закрытой камере установки электроформования, при непрерывной её

вентиляции с отводом газовоздушной смеси), то использование индивидуальных средств защиты при электроформовании не требуется.

Снятие остаточного статического заряда с формовочного электрода осуществляется каждый раз при открывании формовочной камеры после остановки процесса электроформования, с помощью специального стержня для разрядки, являющегося частью установки.

Согласно ГОСТ 12.1.030-01 «Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление.», допустимое время воздействия на человека тока напряжением в 220 В составляет 0,2 сек [10]. Установка электроформования оснащена встроенной системой автоматического защитного отключения при возникновении заметного тока в нулевом проводе.

Полученные нано- и субмикроволокнистые материалы в условиях эксплуатации не оказывают вредного воздействия на организм человека.

Литература

1. Басманов П.И., Кириченко В.Н., Филатов Ю.Н., Юров Ю.Л. Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова. – М. : Наука, 2003. – 271 с.

2. Kidoaki S., Kwon I.K., Matsuda T. Mesoscopic spatial designs of nano- and microfiber meshes for tissue-engineering matrix and scaffold based on newly devised multilayering and mixing electrospinning techniques // Biomaterials. – 2005. – № 26(1). – P. 37–46.

3. Elmarco S.R.O. Руководство по обслуживанию NS Lab, производственная серия 200/500. / Elmarco S.R.O. – Либерец, 2011. – 122 с.

4. Афанасов И.М., Матвеев А.Т. Получение нановолокон методом электроформования. – М., 2010. – 83 с.

5. Контроль производства химических волокон / Под ред. А.Б. Пакшвера, А.А. Конкина. – М. : Химия, 1967. – 606 с.

6. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. / Ю.Д. Семчиков. – М. – Нижний Новгород, издательский центр “Академия”, 2003. – 366 с.

7. Белоусов В. В., Долотов П. Н., Князев Е. Н. Вискозиметр “РПЭ-1М”, техническое описание и инструкция по эксплуатации. – М. : НПО Химавтоматика, 1988. – 102с.

8. ГОСТ 20216-74. Латексы. Метод определения поверхностного натяжения. Введён 01.01.1976. – М. : ИПК Издательство стандартов Государственный комитет СССР по стандартам, 1974. – 7 с.

9. Диметилформамид [Электронный ресурс] / Энциклопедия реставратора. – 2013. – Режим доступа: http://goo.gl/rhYK8V.

10. ГОСТ 12.1.030-01. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление. Введён 01.07.82. – М. : ИПК Издательство стандартов Государственный комитет СССР по стандартам, 1987. – 10 с.