

На правах рукописи

КОЗЛОВ ВАСИЛИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ
СМЕСЕЙ ФТОРПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2011



Работа выполнена в Московском государственном университете тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова на кафедре «Химия и технология переработки эластомеров»

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор Филатов Юрий Николаевич

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор Арутюнов Игорь Ашотович
доктор химических наук, профессор Кузнецов Александр Алексеевич

Ведущая организация:
ГОУ ВПО Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, кафедра Технологии нетканых материалов

Защита состоится 19 декабря 2011г. в 13⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета Д 212.120.07 при Московском государственном университете тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, ул. Малая Пироговская, д.1.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, направлять по адресу: 119571, Москва, проспект Вернадского, д.86, МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИТХТ им. М.В. Ломоносова по адресу: Москва, проспект Вернадского, д.86.

Автореферат разослан «__» ноября 2011г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д
212.120.07, доктор физико-
математических наук, профессор



Шевелев В.В.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Загрязнение производственных помещений и окружающей среды токсичными веществами, в том числе радиоактивными, на предприятиях промышленного и энергетического комплекса происходит путем переноса газо-аэрозольных продуктов, образующихся как при обычных условиях эксплуатации производственного оборудования, так и при возникновении аварийных ситуаций. Мониторинг аэрозолей осуществляется путем принудительной прокачки воздуха через рабочий слой аналитических фильтров и лент. Основными потребителями аналитических лент являются производства, в которых образуются экологически опасные аэрозольные продукты. Это – предприятия ядерного топливного цикла (переработка отработанного топлива, захоронение отходов), АЭС и исследовательские реакторы, тепловые станции, подразделения Росгидромета, электронная промышленность, предприятия стройиндустрии.

Отбор проб обычно проводится в режиме высоких скоростей фильтрации. Осуществление мониторинга радиоактивных аэрозолей в производственных и технологических помещениях на предприятиях атомной промышленности и энергетики позволяет своевременно обнаружить аварийные выбросы и принять меры по их ликвидации. На российских и украинских АЭС в качестве аналитических лент применяются ленты марок «Fluoropore FSLW» (США) и «LFS-2» (Эстония). Несмотря на их повсеместное использование, они обладают рядом недостатков. «Fluoropore FSLW» по своим эксплуатационным параметрам удовлетворяет требованиям по чувствительности к техногенным аэрозолям. К недостаткам данной ленты относится невысокая пылеемкость, высокое гидродинамическое сопротивление, которое по мере отбора проб интенсивно возрастает, что ограничивает использование в системах, которыми оборудованы большинство предприятий российской атомной промышленности, а также высокая цена. Лента «LFS-2» при конкурентоспособной стоимости не обладает достаточной теплостойкостью в условиях аварийных ситуаций и ее эффективность фильтрации ниже по сравнению с «Fluoropore FSLW».

Нетканые материалы с диаметром волокон 100 – 500 нм, обладающие высокой тепло-, хемо- и радиационной стойкостью, смогут успешно конкурировать с мембранными аналогами за счет значительного снижения гидродинамического сопротивления и малой толщины лобового слоя.

Свойства нетканых волокнистых материалов определяются главным образом свойствами исходных полимеров, из которых они получены. Среди представленных на российском рынке отечественных полимеров перспективными для получения нетканых волокнистых материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками являются фторполимеры. Благодаря уникальной совокупности свойств, они уже давно зарекомендовали себя в качестве полимерной основы для ответственных изделий, работающих в самых экстремальных условиях. Свойства фторполимеров обусловлены их химическим строением, оно



же обуславливает трудности при переработке фторполимеров стандартными способами, поэтому особую значимость приобретает метод электроформования, в силу простоты аппаратного оформления и возможности получать микро- и нановолокна практически из любых фторсодержащих полимеров, способных растворяться в жидкостях различных химических классов.

Волокнистые материалы из индивидуальных фторопластов, полученные методом электроформования, нашли применение в производстве изделий медицинского назначения, а также для очистки жидкостей с высокой химической активностью. Известно, что смеси фторполимеров расширяют возможности создания полимерных композиционных материалов с широким спектром эксплуатационных свойств. В то же время анализ научно-технической и патентной литературы выявил, что сведения по применению смесей фторполимеров для изготовления фильтрующих аналитических материалов отсутствуют.

Разработка и создание нетканых волокнистых материалов, полученных из отечественных фторполимеров, для аналитических лент и аэрозольных фильтров, обладающих высокой тепло-, хемо- и радиационной стойкостью и требуемой эффективностью фильтрации, способных выступить в качестве замены импортных лент, представляет актуальную проблему как с научной, так и с практической точек зрения.

Цель диссертационной работы. Целью данной работы является разработка технологии получения методом электроформования отечественных высокоэффективных конкурентоспособных фильтрующих аналитических нетканых материалов, способных работать в условиях повышенных температур и агрессивных сред, полностью адаптированных к эксплуатации в приборах и установках, используемых в настоящее время для анализа аэрозолей на предприятиях атомной отрасли.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

1. Обосновать целесообразность смеси фторполимеров (пластика и эластомера), обеспечивающей требуемые технологические свойства формовочных растворов и эксплуатационные свойства нетканых волокнистых материалов.

2. Определить соотношения компонентов формовочных растворов – полимеров и растворителей, обеспечивающих стабильность процесса волокнообразования на стадиях формирования струи и дрейфа сформированного волокна к приемному электроду.

3. Обосновать технологические параметры процесса электроформования нетканых материалов на основе смесей фторполимеров, обеспечивающие беспрепятственный переход к производству аналитических лент в промышленном масштабе.

4. Определить показатели структуры нетканого волокнистого материала, обеспечивающие сочетание высокой эффективности и низкого гидродинамического сопротивления аналитической ленты.



Научная новизна.

1. Впервые при создании нетканого фильтрующего аналитического материала предложена и обоснована рецептура формовочного раствора на основе смеси фторопласта Ф-42 и фторэластомера СКФ-26, применение которой обеспечивает создание аналитических лент нового поколения с повышенным уровнем эксплуатационных свойств.

2. Показано влияние молекулярной массы СКФ-26 на технологические свойства формовочных растворов, определен и рекомендован интервал молекулярных масс фторэластомера, обуславливающий высокую производительность процесса электроформования наряду с получением требуемого комплекса эксплуатационных свойств волокнистого материала.

3. Обоснован принцип подбора растворителей для смеси изучаемых фторполимеров, учитывающий не только термодинамическое, но и технологическое качество растворителей и охватывающий влияние растворителя на свойства формовочных растворов и эксплуатационные характеристики нетканого волокнистого материала.

4. Впервые установлено, что применение смесей Ф-42/СКФ-26 в широком диапазоне соотношений и бинарной системы растворителей, представленной легко- и труднолетучими жидкостями этилацетат – *N,N'*-диметилформамид (циклогексанон), в рецептуре формовочного раствора обеспечивает проведение процесса электроформования без обдувания капиллярного элемента парогазовой смесью.

Практическая значимость.

Созданы инновационные конкурентоспособные отечественные аналитические материалы для атомной промышленности, обладающие комплексом свойств, превосходящим известные зарубежные аналоги.

Разработана технология получения волокнистого материала на основе предложенной смеси фторполимеров методом электроформования, которая способствует повышению производительности процесса, противопожарной безопасности труда и обеспечивает беспрепятственный переход от лабораторных условий получения нетканых материалов к промышленным масштабам.

Разработан технологический регламент, согласно которому во ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» ГНЦ РФ на установке ленточного типа ПБАВ.452481.001 ПМ выпущена опытная партия композиционного материала в количестве 100 погонных метров. Акт о выпуске опытной партии материала прилагается в диссертации.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение», Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых учёных ФИЗХИМИЯ-2010 по тематическому направлению национальной нанотехнологической сети «Композитные наноматериалы» (г. Москва, 29 ноября – 1 декабря 2010 г.), международной конференции «8-е Петряновские чтения» (г. Москва, 28 – 30 июня 2011 г.).



Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ: 4 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 4 – в тезисах докладов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, описания объектов и методов исследования, экспериментальной части, включающей 5 разделов, выводов, библиографического списка, приложения.

Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц и 51 рисунок. Список литературы включает 84 наименования.

Объекты и методы исследования. Основными объектами исследования являлись: растворы фторопласта марки Ф-42 (сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом с соотношением компонентов 70/30 мас.%, линейный, содержание фтора 64 масс.%, $M_w = 500000$ г/моль) и фторкаучуков СКФ-26 ($M_w = 550000$ г/моль), СКФ-26ОНМ ($M_w = 30000$ г/моль), СКФ-26НМ ($M_w = 100000$ г/моль) (разветвленные сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом с соотношением 75/25 масс.%, содержание фтора 67 масс.%,) в *N,N'*-диметилформамиде, этилацетате, ацетоне и смесях растворителей, а также волокна и нетканые волокнистые материалы, полученные на основе формовочных растворов индивидуальных полимеров и их смесей. При выборе полимеров руководствовались условиями эксплуатации нетканых материалов на их основе, а также возможностью переработки полимеров методом электроформования из растворов.

Исследование технологических свойств растворов проводили с применением вискозиметра Брукфильда и ротационного вискозиметра Reotest-2, кондуктометра Эксперт-002. Влияния параметров ЭФВ-процесса и свойств системы полимер-растворитель на конечный диаметр волокон исследовали с применением методов оптической и сканирующей электронной микроскопии. Для исследования физико-механических и фильтрующих свойств волокнистых материалов были привлечены: методы измерения гидродинамического сопротивления фильтрующего материала и коэффициента проскока фильтрующего материала (по аэрозолю ДОФ на стенде для испытания фильтров TSI, модель 3160), стандартные физико-механические методы испытаний нетканых волокнистых материалов.

Достоверность полученных результатов основывается на применении современных методов исследования – электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и термогравиметрического метода анализа (ТГА), применении высокоточных приборов для регулирования параметров исследуемого процесса, а также использовании математико-статистических методов обработки результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и литературном обзоре обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, пути её реализации, научная новизна и практическая значимость.



1. Определение оптимального состава системы полимер-растворитель для формовочных растворов*

Создание рецептур формовочных растворов для переработки полимеров методом электроформования требует тщательного подбора органических жидкостей, выступающих в качестве растворителей и обеспечивающих формирование волокон с требуемыми характеристиками. Они наряду с обеспечением растворяющей способности должны отвечать целому набору требований: требуемые технологические свойства растворов, высокие эксплуатационные показатели получаемых материалов, доступность, низкая цена, малая токсичность, взрыво- и пожаробезопасность.

Принимая во внимание, что для разрабатываемого нетканого волокнистого материала в качестве полимерной основы формовочных растворов используется смесь полимеров, растворитель должен обеспечить формирование стабильной системы полимер 1 – полимер 2 – растворитель в интервале температур $-5 \div 20^\circ\text{C}$ в течение не менее 1 месяца.

Под руководством профессора А.А. Аскадского была разработана процедура расчета совместимости Ф-42 и СКФ-26 в индивидуальных растворителях. На первом этапе проведена корректировка расчета параметра растворимости фторполимеров по методу «атомных констант» путем введения в алгоритм расчета энергии когезии повторяющегося звена полимера инкремента ΔE_d^* , учитывающего присутствие в мономерном звене винилиденфторида полярных групп $-\text{CF}_2-$. Это позволило учесть способность данных групп к образованию водородных связей $\text{H}\cdots\text{F}$ в молекуле фторполимера. Результаты проведенных расчетов отличает высокая согласованность с экспериментальными данными по определению параметра растворимости фторполимеров.

С использованием полученных результатов была разработана методика расчета влияния растворителя на совместимость фторполимеров в растворе.

Согласно результатам расчетов совместимости полимеров в растворе и их экспериментальной проверке для создания формовочных растворов на основе смесей фторполимеров методом электроформования были выбраны следующие органические жидкости: этилацетат (ЭА), ацетон (А), метилэтилкетон (МЭК), обеспечивающие технологическую совместимость Ф-42/СКФ-26 в широком диапазоне соотношений. Термодинамическое качество растворителей по отношению к фторполимерам определяли по характеристической вязкости (табл. 1).

Таблица 1. Оценка термодинамического качества растворителей по показателю характеристической вязкости.

Полимер	Растворитель				
Ф-42	А [1,90]	>	ЭА [1,81]	>	МЭК [1,72]
СКФ-26	МЭК [1,28]	>	А [0,94]	>	ЭА [0,87]

*в [] указаны значения характеристической вязкости, дл/г (ГОСТ 25438-82, вискозиметр Оствальда ВПЖ-0,56).

*Данный раздел выполнен при участии к.т.н. Наумовой Ю.А. (МИТХТ им. М.В. Ломоносова)



Данные по характеристической вязкости демонстрируют, что лучшим с термодинамической точки зрения растворителем для Ф-42 является ацетон, а для СКФ-26 – метилэтилкетон.

С использованием метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), проведено исследование динамики подвижности молекулярной цепи, которая характеризовалась временем корреляции (τ) вращения стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксила (ТЕМПО). Измерение энергии активации вращения зонда необходимо для оценки влияния растворителя на особенности структурной организации при формировании полимерного волокна из формовочного раствора (рис. 1).

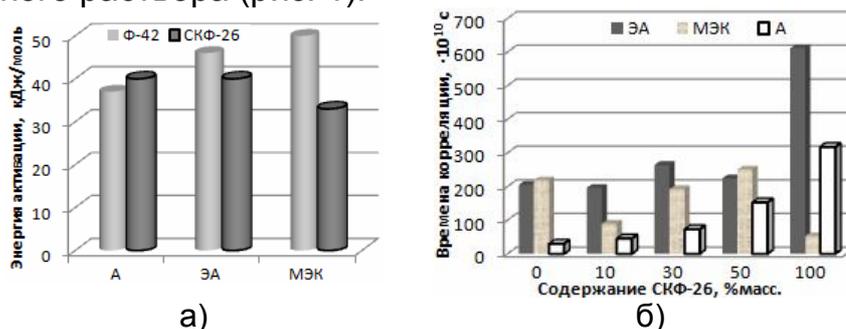


Рисунок 1. Влияние растворителя и соотношения полимеров Ф-42/СКФ-26 на динамику подвижности молекулярной цепи.

а) энергия активации вращения зонда б) времена корреляции.

Показано, что подвижность молекулярных цепей исследуемых полимерных материалов, сформированных из растворов, определяется термодинамическим качеством растворителей. Применение «хороших» с термодинамической точки зрения растворителей, для которых характерна наибольшая интенсивность взаимодействия растворителя с полимером, приводит к снижению энергии активации вращения зонда, как для фторопласта, так и фторэластомера.

Более сложная картина наблюдается для смесей фторполимеров (рис. 16). В метилэтилкетоне для системы Ф-42/СКФ-26 90/10 масс.% формируется межфазный слой с плотной упаковкой макромолекулярных цепей, и радикал проникает в основном в СКФ-26 и межфазный слой. Дальнейшее увеличение СКФ-26 сопровождается разуплотнением межфибриллярных областей, радикал все в большей степени диффундирует в Ф-42, о чем свидетельствует рост τ . В этилацетате – времена корреляции по мере увеличения доли СКФ-26 в смеси меняются мало, что связано с образованием надмолекулярных структур на границе раздела фаз, не проницаемых для фторэластомера (в этом случае радикал находится в основном в Ф-42). В ацетоне времена корреляции по мере увеличения содержания СКФ-26 увеличиваются. Наименьшие значения времен корреляции среди рассмотренных растворителей может быть обусловлено тем, что «хороший» с термодинамической точки зрения ацетон разрушает структуру Ф-42 в результате проникновения внутрь надмолекулярных образований.

С учетом экономических и экологических аспектов, аппаратных особенностей организации производства нетканых материалов методом



электроформования для проведения дальнейших исследований выбор был сделан в пользу этилацетата.

Стабильность протекания процесса электроформования зависит от таких факторов, как летучесть, гигроскопичность растворителей, жизнеспособность растворов, время подсыхания раствора полимера на рабочем конце дозирующего капилляра и других. Для целенаправленного управления структурой материала путем регулирования свойств формовочного раствора, осуществлен поиск бинарных и тройных систем растворителей, направленный на обеспечение формирования непрерывных бездефектных волокон и высокой производительности процесса электроформования при различных климатических условиях.

Термодинамическое качество смесевых растворителей оценивали также по характеристической вязкости растворов. Исследование влияния состава смесевых растворителей на характеристическую вязкость проводили путем построения диаграмм состав-свойство для системы растворителей ЭА-ЦГН-ДМФА. В первую очередь при построении диаграммы определялась и отмечалась область, где происходит процесс растворения индивидуальных полимеров – Ф-42, СКФ-26 и их бинарных смесей.

Согласно работам, выполненным отечественными исследователями, процесс электроформования растворов осуществляется при использовании формовочных растворов с диапазоном вязкости 0,1 – 1,0 Па·с. Используя оптические методы исследования, на диаграммах были отмечены области, где происходит растворение фторполимеров в интервале концентраций $5 \div 10$ масс.% (рис. 2). Построение линии, ограничивающей состава растворителей, которые обладают растворяющей способностью по отношению к индивидуальным полимерам и их смесям, осуществлялось при $T = -5 \div 24^\circ\text{C}$, что обусловлено требованием по жизнеспособности формовочных растворов в данном температурном интервале их эксплуатации.

Согласно полученным результатам установлено, что вариативный ряд смесевых растворителей, для Ф-42 значительно шире, чем для СКФ-26. Так, в первом случае область растворения составляет 91% от общей площади концентрационного треугольника Гиббса, а во втором только 20%. Это может быть обусловлено лучшим сродством Ф-42 к рассматриваемым системам растворителей и согласуется с результатами для системы Ф-42/СКФ-26.

Исследование диаграмм позволило обнаружить, что для Ф-42 лучшим растворителем является система ЭА/ЦГН, для СКФ-26 – ЭА/ДМФА. Более высоким термодинамическим качеством для смеси рассматриваемых фторполимеров отличаются бинарные системы растворителей ЭА/ДМФА. Установлено, что наилучшим с термодинамической точки зрения соотношением растворителей ЭА/ДМФА является система с соотношением 50/50 масс.%.



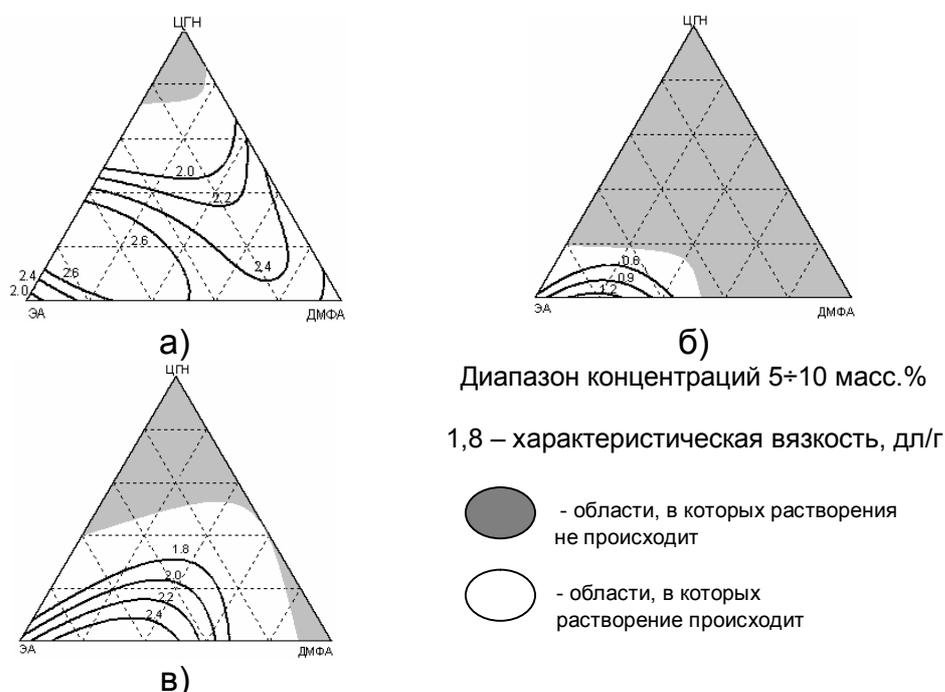


Рисунок 2. Зависимость характеристической вязкости от состава растворителей: а) Ф-42; б) СКФ-26; в) Ф-42/СКФ-26 80/20.

Предполагается, что более высокие значения характеристической вязкости при использовании системы ЭА/ДМФА можно объяснить образованием водородных связей сильнополяризованной группы F–Н с азотсодержащими молекулами ДМФА, приводящие к формированию сольватированных комплексов.

1.1. Исследование реологических свойств формовочных растворов индивидуальных фторполимеров – Ф-42, СКФ-26 и их смесей

Технология электроформования волокон из растворов полимеров дает возможность получать волокнистые материалы с требуемыми физико-механическими и физико-химическими свойствами. В работе исследования выполнены с использованием электрокапиллярного способа получения волокон.

Дозирующим элементом в применяемом методе получения волокон, является капилляр, при установившемся и равномерном течении для которого вязкость является лимитирующим параметром.

Реологические свойства формовочных растворов фторполимеров и их смесей, в частности вязкость, определяют диаметр волокон, а также энергетические затраты и производительность процесса электроформования.

На стадии формирования струи преобладает сдвиговый механизм деформирования, при реализации которого полимерный раствор может проявлять аномалию вязкости, благодаря чему степень вытяжки формируемой полимерной струи увеличивается, что приводит к уменьшению конечного диаметра волокон. Чтобы оценить влияние данных факторов на совокупность свойств растворов и получаемых материалов была исследована зависимость вязкости от скорости сдвига растворов индивидуальных полимеров и их смесей.



Результаты исследования вязкости растворов фторполимеров при различных напряжениях и скоростях сдвига приведены на рис. 3. Из полученных результатов видно, что в исследуемом диапазоне градиентов скорости до (500 c^{-1}) для СКФ-26 наблюдается полная кривая течения, включающая три участка – наибольшей ньютоновской вязкости, структурной вязкости и наименьшей ньютоновской вязкости. Раствор Ф-42 отличается наличием участка, характерного для наибольшей ньютоновской вязкости. Для смесей фторполимеров при увеличении содержания СКФ-26 до 50 масс.% наблюдается появление участка, соответствующего структурной вязкости.

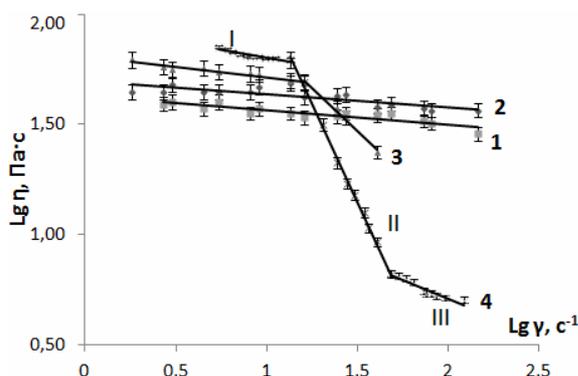


Рисунок 3. Зависимость вязкости растворов фторполимеров от скорости сдвига при различных соотношениях полимеров ($c = 7$ масс.%, растворитель ЭА/ДМФА 50/50). 1 – Ф-42, 2 – Ф-42/СКФ-26 80/20 масс.%, 3 – Ф-42/СКФ-26 50/50 масс.%, 4 – СКФ-26.

Реологические свойства формовочных растворов определяются многими факторами. Одним из наиболее значимых является молекулярная масса (ММ). Исследованию влияния данного фактора на свойства формовочных растворов на основе смесей полимеров уделялось недостаточно внимания, поэтому в данной работе была осуществлена оценка влияния ММ СКФ-26 на реологические свойства растворов смесей фторполимеров. Введение в смесь СКФ-26 с меньшей молекулярной массой (рис. 4а) приводит к появлению участка, отвечающего структурной вязкости в исследуемом диапазоне скоростей сдвига.

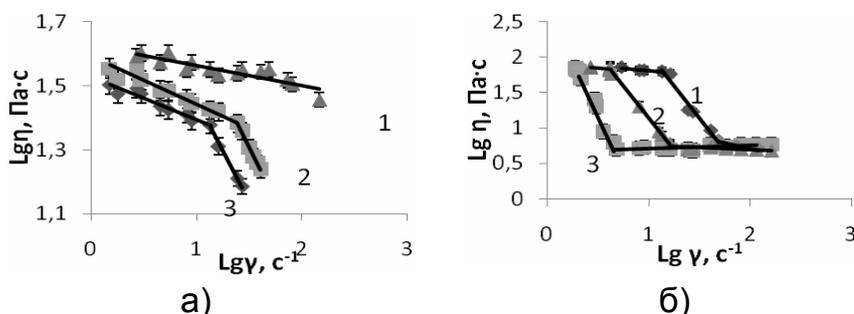


Рисунок 4. Зависимость вязкости а) растворов смесей Ф-42/СКФ-26 80/20 и б) растворов СКФ-26 от скорости сдвига при различных ММ СКФ-26 ($C = 7$ масс.%, растворитель ЭА/ДМФА 50/50) 1 – ММ= $5 \cdot 10^5$, 2 – ММ= 10^5 , 3 – ММ= $3 \cdot 10^4$.

Для полимерных растворов, содержащих марки СКФ-26 с низкой молекулярной массой (рис. 4б) аномалия вязкости выражена тем



сильнее, чем ниже молекулярная масса, что объясняется более низкой плотностью флуктуационной сетки в растворах фторэластомеров с низкой молекулярной массой.

Эффект аномалии вязкости растворов можно объяснить с позиций времен релаксации, которые отражают характер реологических свойств полимерных растворов – их проявление не совпадает с возникновением деформирующего воздействия, а происходит с некоторым запаздыванием.

Для расчета времени релаксации макромолекул была использована формула Бики:

$$\lambda = \frac{12(\eta_0 - \eta_s)M_w}{\pi^2 cRT} \quad (1)$$

где c – концентрация полимера, M_w молекулярная масса полимера, T – температура раствора, η_0 – вязкость раствора, η_s – вязкость растворителя, значением которой для расчета можно пренебречь.

Из табл. 2 видно, что с увеличением содержания фторэластомера при одинаковой вязкости растворов время релаксации возрастает, из чего следует, что релаксация напряжения и восстановление начальной структуры в растворах с меньшим количеством СКФ-26 происходит быстрее. При использовании СКФ-26 с меньшей молекулярной массой происходит снижение времен релаксации.

Таблица 2. Зависимость времени релаксации полимерных цепей от M_w и содержания СКФ-26 в формовочном растворе (температура 25 °С, вязкость 0,8 Па·с).

$M_w \cdot 10^{-5}$	Содержание СКФ-26, %	$\lambda \cdot 10^5$, с
5,4	0	0,64
	20	0,89
	50	1,28
	100	1,29
1	0	0,64
	20	0,58
	50	0,37
	100	0,38
0,3	0	0,64
	20	0,43
	50	0,19
	100	0,18

Таким образом, при повышении скорости сдвига смесь с низкомолекулярным компонентом уже находится в высокоэластическом состоянии и течение раствора носит неньютоновский характер, т.е. имеет место аномалия вязкости, а смесь с высокомолекулярным компонентом еще сохраняет способность к ньютоновскому течению.

2. Исследование процесса электроформования

В процессе электроформования полимерный раствор поступает через капилляр и под действием электростатического поля капля



раствора растягивается с образованием непрерывной струи. В процессе движения струи к противоположному электроду происходит испарение растворителя, в результате чего на коллектор попадает уже отвержденное волокно. Вследствие этого исследование влияния состава формовочного раствора на структуру волокнистого материала следует начать с определения вклада вытяжки струи на основных стадиях процесса в величину диаметра волокна.

Установлено (рис. 5), что с увеличением содержания фторэластомера в формовочном растворе снижение диаметра струи начинается на более близком к капилляру расстоянии, и происходит до меньшей величины, что приводит к уменьшению диаметра получаемых волокон.

Результаты измерений диаметров жидких струй и их сравнение с диаметрами получаемых волокон показали, что максимальная вытяжка в электростатическом поле происходит на стадии формирования струи, на расстоянии, не превышающем 1 мм от конца капилляра. Кратность вытяжки струй растворов составляет 35 (Ф-42)÷70 (СКФ-26) на стадии формирования струи и 2÷4 на стадии её дрейфа. Таким образом, определяющий вклад в величину диаметра волокон вносит вытяжка струи на стадии её формирования.

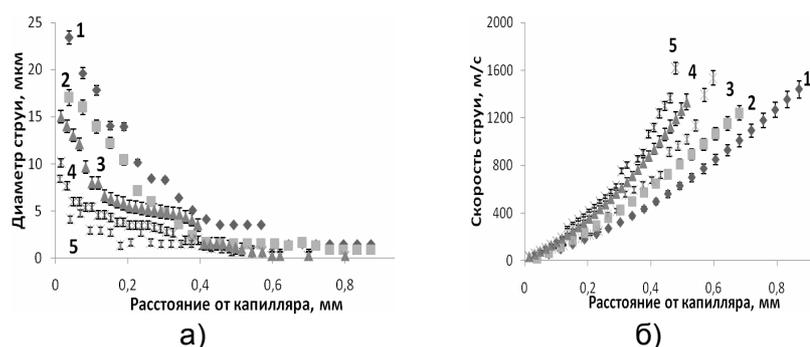


Рисунок 5. Зависимость диаметра (а) и скорости (б) жидкой струи для формовочных растворов: 1 – Ф-42, 2 – Ф-42/СКФ-26 90/10 масс.%, 3 – Ф-42/СКФ-26 80/20 масс.%, 4 – Ф-42/СКФ-26 50/50 масс.%, 5 – СКФ-26.

Анализ результатов проведенного исследования показывает, что для получения волокон минимального диаметра из растворов Ф-42, СКФ-26 и их смесей градиент скорости должен достигать максимума на расстоянии, не превышающем 1 мм от выхода струи из капилляра, и составлять не менее 10^5 с^{-1} . Для системы Ф-42/СКФ-26 с соотношением 80/20 масс.% максимум градиента скорости достигался в наиболее широком диапазоне параметров процесса.

Согласно литературным источникам ориентация макромолекул происходит, если произведение градиента скорости и времени релаксации превышает 0,5. Вычисления произведения позволило установить, что в случае проведения процесса электроформования из растворов смесей Ф-42 с низкомолекулярными марками СКФ-26 ориентации макромолекул в прямом участке формирующейся струи не происходит, в то время как для растворов смесей с высокомолекулярным СКФ-26 характерно ее присутствие.

Существующая технология обдувания капиллярного элемента



парогазовой смесью с целью исключения его подсыхания при формировании непрерывного волокна, приводит к большим потерям растворителя (табл. 3).

Таблица 3. Затраты растворителя на получение 1 м² нетканого волокнистого материала.

Без обдувания капиллярного элемента	С обдуванием капиллярного элемента
0,021 м ³	0,143 м ³

При исследовании влияния параметров процесса электроформования на свойства получаемых материалов было обнаружено, что введение фторэластомера в смесь способствует более длительной работе капиллярного элемента без подсыхания в отсутствие обдувки. На рис. 6 приведены результаты исследования скорости засыхания капиллярного элемента для формовочных растворов с различным содержанием СКФ-26 (концентрация растворов 8 масс.%, электропроводность $7,8 \cdot 10^{-5}$ См/см).

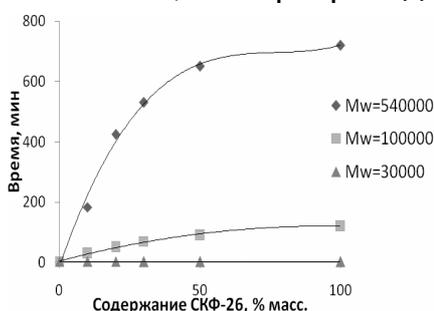


Рисунок 6. Зависимость времени стабильной работы капиллярного элемента от содержания и молекулярной массы СКФ-26.

Согласно полученным данным время работы капиллярного элемента без обдувки значительно увеличивается при введении в формовочный раствор уже 10 масс.% фторэластомера с высокой молекулярной массой. Использование марок СКФ-26 с низкой молекулярной массой не обеспечивает увеличения времени работы капиллярного элемента. Такое влияние высокомолекулярного СКФ-26 объясняется тем, что его использование в смеси с Ф-42 приводит к образованию флуктуационной сетки, нивелирующей действие застойных зон за счет увеличения поверхностного натяжения. Это подтверждается фотографиями конусов Тейлора (рис. 7) на которых явно заметны изменения формы конуса при введении фторэластомера.

При исследовании микрофотографий полученного волокнистого материала было обнаружено, что при введении СКФ-26 свыше 30 масс.% на волокнах образуются «бусинки» (рис. 8 б).

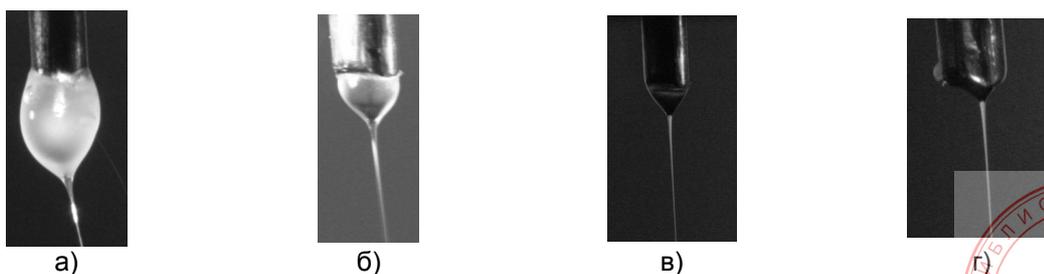
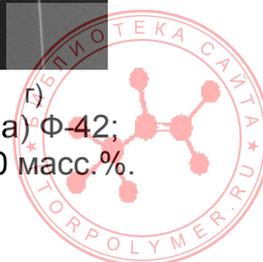


Рисунок 7. Фотографии конуса Тейлора полимерного раствора: а) Ф-42; б) Ф-42/СКФ-26 90/10, в) Ф-42/СКФ-26 80/20, г) Ф-42/СКФ-26 50/50 масс.%.



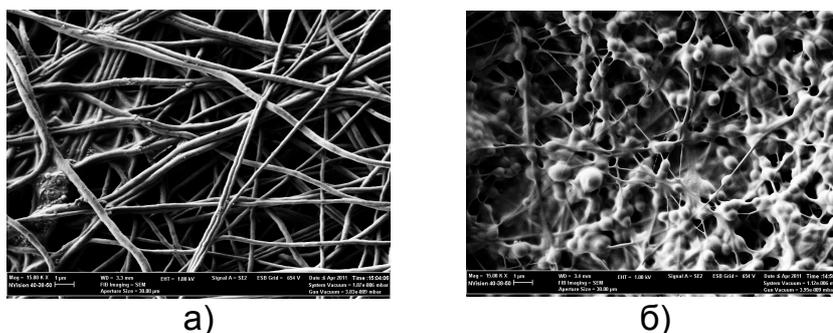


Рисунок 8. Фотографии нетканого волокнистого материала: а) полимерный раствор Ф-42/СКФ-26 90/10 масс.%; б) полимерный раствор Ф-42/СКФ-26 50/50 масс.%.

Данное явление может быть связано с тем, что образующаяся из-за присутствия в формовочном растворе фторэластомера флуктуационная сетка не успевает перестроиться при вытяжке струи формовочного раствора, что препятствует ориентации макромолекул и в осаждающемся волокне остаются неориентированные клубки макромолекул. Также следует отметить, что нетканый волокнистый материал, полученный из формовочных растворов с содержанием СКФ-26 от 50 масс.% и выше, имеет значительную склонность к усадке – до 40% от начального размера. Учитывая полученные результаты, дальнейшие исследования проводились для формовочных растворов с содержанием СКФ-26 не выше 30 масс.%.

2.1. Исследование влияния соотношения Ф-42/СКФ-26 на структуру нетканого материала

Зависимость конечного радиуса струи r^* от основных параметров процесса электроформования описана уравнением (2):

$$r^* = \frac{6^{\frac{3}{4}}}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\eta}{\gamma \varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{Q}{V_c - V^*}} \quad (2)$$

где η , γ , ε и Q – вязкость, электропроводность, диэлектрическая проницаемость и объемный расход раствора, соответственно, V_c и V^* – электрические потенциалы, соответственно, сопла и объемного электрического заряда дрейфующего волокна.

Хотя выражение (2) позволяет учесть влияние основных параметров процесса и свойств системы полимер-растворитель, тем не менее, оно лишь качественно описывает зависимость диаметра волокон от указанных параметров. Однако оно показывает, что для получения волокон требуемого диаметра необходимо приготовление формовочного раствора определенной рецептуры и знание оптимального объемного расхода раствора и электропроводности.

При исследовании зависимости диаметра волокна от вязкости и от объемного расхода раствора в эксперименте электропроводность раствора и напряженность электростатического поля поддерживались постоянными. Напряженность поля регулировалась изменением расстояния между осадительным электродом и капилляром и изменением подаваемого на капилляр напряжения. В качестве



электролитической добавки использовался тетра-*n*-бутиламмониййодид $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{N}]\text{I}$.

В табл. 4 представлены диапазоны вязкостей, диапазоны объемных расходов раствора и электропроводности при которых исследовали получение нетканого волокнистого материала.

Таблица 4. Свойства систем полимер-растворитель и параметры ЭФВ-процесса.

Диапазон вязкостей, Па·с	Диапазон объемных расходов, см ³ /с	Электропроводность, См/см
0,5 – 1,0	0,02 – 0,13	$8,8 \cdot 10^{-5}$

Для исследуемых систем полимер-растворитель с помощью программы Table Curve 3D v4.0 были построены поверхности отклика, описывающие влияние содержания фторэластомера и его массового расхода на диаметр получаемых волокон и скорость волокнообразования при постоянной электропроводности раствора и напряженности поля (рис. 9).

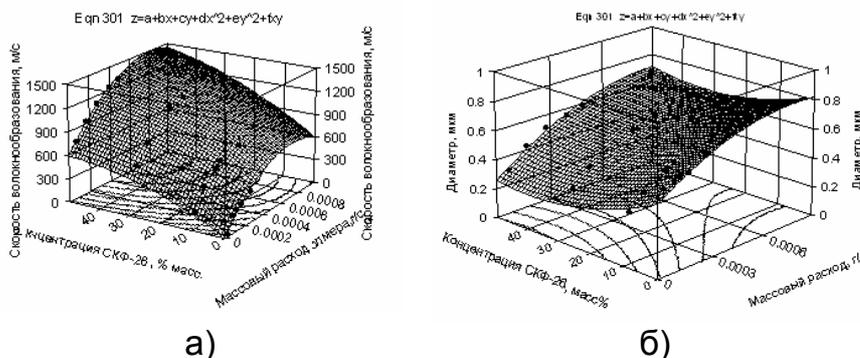


Рисунок 9. Зависимость а) скорости волокнообразования и б) диаметра волокна от массового расхода формовочного раствора и содержания СКФ-26.

Построенные поверхности отклика позволяют проводить процедуру оптимизации динамической вязкости и массового расхода раствора для получения волокон требуемого диаметра. Для исследованных растворов с ростом содержания фторэластомера увеличивалась скорость процесса волокнообразования, а средний диаметр получаемых волокон уменьшался. Согласно полученным с помощью сканирующей электронной микроскопии результатам установлено, что с увеличением содержания фторэластомера улучшается равномерность волокнистого материала. Анализ построенных функций распределения волокон по диаметрам (рис. 10), демонстрирует, что введение СКФ-26 в количестве 20-30 масс.% существенно повышает однородность нетканого материала.



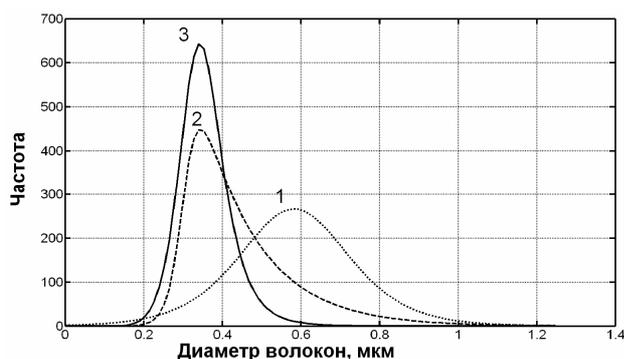


Рисунок 10. Функция распределения волокон по диаметрам:
1 – Ф-42/СКФ-26 90/10; 2 – Ф-42/СКФ-26 80/20; 3 – Ф-42/СКФ-26 70/30 масс. %.

Исследование влияния электропроводности раствора на диаметр волокон показало, что изменение электропроводности раствора не оказывает статистически значимого влияния на диаметр волокон, недостаточная электропроводность формовочного раствора вызывает появление дефектов типа «груш» (утолщений на волокнах) или капель. Это свидетельствует о переходе процесса электроформования волокон в электрораспыление. Поэтому, в каждом конкретном случае электропроводность раствора должна выбираться из соображений получения бездефектных волокон и стабильности процесса электроформования.

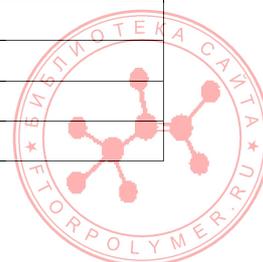
Установлено, что для стабильного прохождения процесса получения волокон для рассматриваемых систем электропроводность растворов должна составлять $0,7 - 3,0 \cdot 10^{-4}$ См/м. С учетом выявленных закономерностей, были получены и исследованы волокнистые материалы из формовочного раствора на основе смеси фторполимеров Ф-42/СКФ-26 80/20 масс. % в ЭА/ДМФА со средним диаметром волокон 200; 400; и 1600 нм.

2.2. Физико-механические и фильтрующие свойства волокнистых материалов из смеси фторполимеров

Одно из основных воздействий, которые испытывают фильтрующие аналитические материалы в процессе сборки и эксплуатации – это одноосное растяжение, поэтому необходимо измерить разрывную длину и относительное удлинение полученных нетканых волокнистых материалов при максимальной нагрузке. Результаты физико-механических испытаний приведены в таблице 5 до и после температурного воздействия в 150°C в течение 100 часов.

Таблица 5. Физико-механические характеристики волокнистых материалов.

Диаметр волокон, нм	Температурное воздействие	Разрывная длина, км	Относительное удлинение при разрыве, %
200	до	1,8	190
	после	1,8	180
400	до	2,0	160
	после	2,1	160
1600	до	3,4	160
	после	3,4	160



Из таблицы видно, что разрывная длина и относительное удлинение при максимальной нагрузке практически не изменяются при длительном воздействии температуры 150°C.

Также для определения термостабильности волокнистого материала были получена термогравиметрическая интегральная кривая, отображающая процесс деструкции волокон полимера при его равномерном нагревании с заданной скоростью 5 °С/мин. Кроме того, на том же графике приведена кривая дифференциального термического анализа для отображения теплового эффекта, происходящего в результате различных структурных изменений при соответствующих температурах (рис. 11).

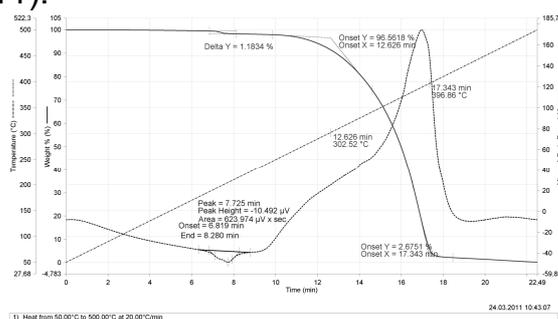


Рисунок 11. Кривая ТГА для волокнистого материала Ф-42/СКФ-26 (80/20 масс.%).

Согласно интегральной кривой при температуре 302°C начинается разложение вещества образца, что приводит к уменьшению его массы (потеря массы 3,5%). Завершение процесса термодеструкции наблюдается при температуре 397°C (97,3% потеря массы). Согласно кривой ДТА эндотермический пик начала плавления, соответствует потере массы 1,18%, который образуется в результате реорганизации кристаллов.

Фильтрующие свойства являются основным критерием при выборе волокнистых материалов в качестве высокоэффективного улавливающего и аналитического средства. Эти свойства характеризуются стандартным гидродинамическим сопротивлением (сопротивление, измеренное при скорости фильтрации 1 см/с), коэффициентом проскока и коэффициентом фильтрующего действия (КФД).

$$[\alpha] = \frac{\lg([K])}{[\Delta p]} \quad (3)$$

где $[\Delta p]$ – стандартное гидродинамическое сопротивление, K - коэффициент проскока при 1 см/с, $[\alpha]$ – коэффициент фильтрующего действия.

Используемая на отечественных атомных станциях установка УДА-1АБ осуществляет забор пробы через рабочую область фильтра, прокачивая воздух со скоростью 30 – 100 см/с, поэтому исследования эффективности волокнистых материалов проводилось в данном диапазоне скоростей (рис. 12).

Результаты измерения эффективности свидетельствуют о том, что волокнистые материалы с диаметром волокон 200, 400 нм в исследуемом диапазоне скоростей по своей эффективности фильтрации отвечают представленным требованиям и находятся на



уровне «Fluoropore FSLW». По значениям коэффициента фильтрующего действия разработанный материал превосходит «Fluoropore FSLW» и «LFS-2» в 2 раза.

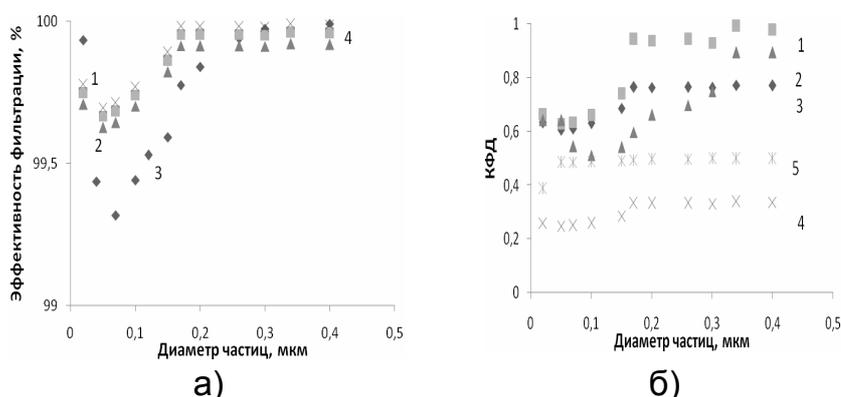


Рисунок 12. Эффективность фильтрации (а) и значения КФД (б) материалов при скорости фильтрации 30 см/с.

1 – 200 нм, 2 – 400 нм, 3 – 1600 нм, 4 – «Fluoropore FSLW», 5 – «LFS-2».

Расширенные исследования разработанного нетканого волокнистого материала, а именно таких его показателей, как угол смачивания, водонепроницаемость и паропроницаемость выявили, что потенциально возможными областями его применения, в дополнение к аналитическим лентам, являются диффузионные подкровельные материалы и защитная одежда.

3. Разработка технологии получения нетканого волокнистого фильтрующего материала

Для достижения высоких значений эффективности фильтрации волокнистым материалом с диаметром волокон 1600 нм требуется поверхностная плотность нанесения волокон, в 3 раза большая, чем для других рассмотренных материалов, что невыгодно с экономической точки зрения при серийном выпуске аналитических материалов. Принимая во внимание, что используемая на отечественных атомных станциях установка УДА-1АБ осуществляет забор пробы через рабочую область фильтра, прокачивая воздух со скоростью до 100 см/с, то, с учетом физико-механических характеристик волокнистым материалом с диаметром волокон 200 нм не выдержит такую скорость потока воздуха. Поэтому, в данном случае целесообразно разработать материал, состоящий из волокон диаметром 400 нм, который удовлетворяет требованиям не только физико-механических показателей, но и сохраняет на высоком уровне фильтрующие характеристики, а также не требует нанесения в слишком большом количестве. Получение опытной партии композиционного волокнистого фильтрующего материала осуществляли на пилотной установке ленточного типа ПБАВ.452481.001 ПМ и позволяет без существенных изменений применять разработанный процесс в заводских условиях.

В результате отработки процесса на пилотной установке разработан технологический режим получения волокнистого аналитического материала на основе волокон смеси Ф-42/СКФ-26 с соотношением 80/20.



На гребенку из соответствующей емкости подается формовочный раствор для получения волокон. Гребенки снабжены 28 капиллярами, шаг между которыми составляет 0,03 м. Технологические параметры процесса раствор смеси Ф-42/СКФ-26 с соотношением 80/20 масс% в смеси растворителей ЭА/ДМФА с соотношением 50/50 масс%, массовая концентрация 6%, вязкость 0,5 Па·с, электропроводность $8,8 \cdot 10^{-5}$ См/м, объемный расход на один капилляр 0,023 см³/мин. На гребенку подают напряжение 40 кВ.

С учетом этих параметров на пилотной установке была выпущена опытная партия волокнистого аналитического материала в количестве 100 п. м.

Проведены исследования фильтрующих свойств разработанного аналитического волокнистого фильтрующего материала и сравнение с существующими аналогами, результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6. Свойства аналитических материалов.

Показатель	Материалы		
	«Fluoropore»	«LFS-2»	Ф-42/СКФ-26
Стандартное гидродинамическое сопротивление, Па	>100	20	40
Эффективность фильтрации по частицам наиболее проникающего диаметра, %	>99,9	>99,9	>99,9
Верхний температурный предел эксплуатации, °С	100	60	150
Стоимость, руб./п.м.	980	180	160

ВЫВОДЫ

1. Впервые предложено и теоретически обосновано применение смеси фторполимеров Ф-42 и СКФ-26 для получения фильтрующих аналитических лент.

1.1. Показано, что с увеличением содержания СКФ-26 снижается диаметр жидкой нити, и увеличивается ее степень вытяжки, скорость и ускорение

1.2. Установлено, что увеличение содержания СКФ-26 способствует получению волокон меньшего диаметра вплоть до 150 нм и увеличению производительности процесса на 20%.

1.3. Установлено, что применение в формовочном растворе СКФ-26 способствует увеличению времени стабильной работы капиллярного элемента и, таким образом, позволяет перейти к технологии, не требующей обдувания капиллярного элемента парогазовой смесью.

1.4. Показано, что применение СКФ-26 в смеси с Ф-42 в количестве 10÷30 % масс. обеспечивает наиболее стабильное протекание процесса электроформования в совокупности с получением бездефектного волокнистого материала с заданным комплексом свойств, при этом снижение содержания СКФ-26 ниже 10% приводит к ухудшению стабильности процесса электроформования, а увеличение



свыше 30% приводит к образованию дефектов структуры нетканого волокнистого материала.

2. Исследованы реологические свойства растворов смесей фторполимеров с различным их соотношением в диапазоне значений молекулярных масс СКФ-26 $0,3 \cdot 10^5 \div 5,4 \cdot 10^5$ и показано, что уменьшение его молекулярной массы способствует получению волокон меньшего диаметра и увеличению производительности процесса.

3. Обоснован принцип подбора растворителей для смеси изучаемых фторполимеров, учитывающий термодинамическое и технологическое качество растворителей и охватывающий влияние растворителя на свойства формовочных растворов и эксплуатационные характеристики нетканого волокнистого материала.

3.1. Установлено, что наилучшим с термодинамической точки зрения растворителем для смеси Ф-42/СКФ-26 является бинарная система этилацетат – *N*, *N*'-диметилформамид (циклогексанон) с соотношением компонентов 50/50 %масс.

3.2. Изучено влияние соотношений ЭА/ДМФА на динамическую вязкость растворов и показано, что с увеличением в смеси растворителей содержания ЭА до 50 % масс. при одинаковом значении вязкости раствора массовая доля полимера в формовочном растворе становится выше.

3.3. Установлено, что оптимальные технологические свойства растворов и эксплуатационные показатели нетканых материалов для исследованных смесей растворителей обеспечивает система ЭА/ДМФА с соотношением компонентов 50/50 масс %.

4. Разработан и прошел промышленные испытания с положительным эффектом композиционный фильтрующий нетканый аналитический волокнистый материал, сочетающий хемостойкость, теплостойкость свыше 100°C и эффективность фильтрации по частицам диаметра 0,1 – 0,4 мкм не ниже 99,9%.

5. Показано, что разработанный волокнистый материал конкурентоспособен по отношению к зарубежным аналогам и может быть рекомендован к внедрению в производство.

Список основных работ по теме диссертации

1. Бокша М.Ю., Филатов Ю.Н., Козлов В.А., Наумова Ю.А. Прогнозирование растворимости фторполимеров // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 6, № 6. – С. –100 -102

2. Бокша М.Ю., Наумова Ю.А., Люсова Л.Р., Козлов В.А., Филатов Ю.Н. Определение параметра растворимости фторполимеров // Каучук и резина. – 2010. – №4. – С.17-19.

3. Козлов В.А., Филатов Ю.Н., Наумова Ю.А. Исследование процесса электроформования смесей фторполимеров и свойств получаемых материалов // Вестник МИТХТ. – 2011. – Т. 6, №1. – С. 22-25

4. Козлов В.А., Якушкин М.С, Филатов Ю.Н. Особенности аппаратного оформления процесса электроформования полимерных нано- и микро-волокнистых материалов // Вестник МИТХТ.2011. – Т. 6, № 3. –С. 28-33



Тезисы докладов конференций

1. J.Naumova, V. Kozlov Criteria of a choice of solvents at processing polymers through solutions // The VIII international scientific forum aims for future of engineering. – Davos, 2006. – P. 168-170.

2. Козлов В.А., Бокша М.Ю., Филатов Ю.Н.. Влияние растворимости и совместимости фторполимеров в органических растворителях при формировании прядильных растворов // Всероссийская конференция «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение»: тез.докл. конф., Москва, 2009г. – М., 2009. – С.55.

3. Бокша М.Ю., Филатов Ю.Н., Козлов В.А., Люсова Л.Р., Наумова Ю.А. Переработка смесей полимеров через раствор. Влияние качества растворителя // Вторая всероссийская научно-техническая конференция «Каучук и резина – 2010»: тез. докл. конф., Москва, 2010г. – М., 2010. С.82–83.

4. Козлов В.А., Филатов Ю.Н. Исследование процесса электроформования и гидроизолирующих свойств волокнистых материалов, полученных из растворов на основе смеси фторэластомеров и фторопластов // Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых учёных ФИЗХИМИЯ-2010: тез.докл. конф., Москва, 2010г. – М., 2010. – С.87.

Автор выражает глубокую благодарность за помощь при проведении исследований и анализе полученных результатов коллективу кафедры ХТПЭ под руководством проф. Л.Р. Люсовой, сотрудникам лаборатории Фильтрующих материалов ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова, ст.н.с. ИБХФ РАН С.Г.Карповой.

