

на правах рукописи

Товмаш Алексей Владимирович

**Использование метода электроформования для получения  
микроволоконистых структур из водного раствора  
поливинилового спирта**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва - 2005

Диссертация выполнена в лаборатории аэрозолей Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова

Научный руководитель

доктор химических наук,  
профессор Огородников Борис Иванович

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук  
Клочихин Владимир Леонидович

кандидат физико-математических наук  
Шутов Александр Алексеевич

Ведущая организация

Тверской Государственный университет

Защита состоится 31 октября 2005 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета Д 217.024.02 при Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова по адресу г. Москва, ул. Воронцово поле, 10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова.

Автореферат разослан 30 сентября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат физико-математических наук



А.В. Андропова

2006-4  
16970

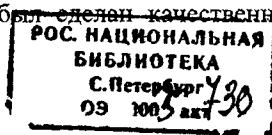
2182569

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Первые патенты на методику диспергации жидкости в сильном электростатическом поле были выданы в начале XX века. Но тогда метод не нашел должного признания ввиду отсутствия полимерных материалов. И только в 30-е – 40-е годы появляется ряд патентов, расширяющих представление о формировании полимерных волокон в электрическом поле. Пионерами в этой области явились американские изобретатели А. Формалз и Ч. Нортон. В СССР в основном развивался фильерный способ получения тонких полимерных волокон в электростатическом поле, который именуется методом электростатического формования (электроформования). Работы начали Н.А. Фукс, Н.Д. Розенблюм, И.В. Петрянов-Соколов в Физико-химическом институте. Было найдено оригинальное применение получаемому таким методом волокнистому нетканому материалу в виде аэрозольных фильтров. Им же принадлежат и первые работы по теоретическому обоснованию метода электроформования полимерных волокон.

Схема установки для получения волокнистого полимерного материала методом электроформования содержит ряд капилляров, по которым подается раствор волокнообразующего полимера. Под действием пондеромоторных сил вытягивается тонкая струя полимерного раствора, которая затем может, в том числе, расщепляться на отдельные полимерные струи, которые, отвердевая, осаждаются на приемный вращающийся металлический барабан в виде тонких полимерных волокон. За определенное время на барабане образуется равномерный слой тонких полимерных волокон, который затем снимается в виде фильтрующего материала. Этим способом получают фильтрующие материалы, волокна которых имеют много большую длину по сравнению с их диаметром, который колеблется от десятков микрон до сотых долей микрона.

Наиболее интенсивная изобретательская деятельность в этой области приходится на 60-е – 80-е годы, когда был сделан качественный скачок в



развитии способа, внедрены усовершенствования в ранее действовавшие патенты, внедрены в промышленность новые устройства и технологии.

В основе физико-химического механизма метода электроформования полимерных волокон лежит распад жидких заряженных проводящих струй на капли, который впервые изучался еще Рэлеем в 1882 г. В настоящий момент усилиями И.В. Петрянова-Соколова, В.Н. Кириченко, А.А. Шутова и др. авторов разработана теория метода электроформования, которая в основном была подтверждена экспериментально. Удалось предсказать основные технологические режимы метода электроформования и диаметр получаемых полимерных волокон.

В данной работе основное внимание уделяется моделированию системы полимер-растворитель. Моделирование этих процессов путем решения уравнений электродинамики проводилось многократно. Но во многих случаях, когда теоретические модели показывали, что полимерный раствор должен делиться на капли, на практике этого не случалось. И наоборот, когда расчеты предсказывали для истекающей вязкой жидкости, которым является полимерный раствор в процессе электроформования, стационарное течение в виде тонких жидких волокон, опыт демонстрировал их распад на капли полимерного аэрозоля. Добиться ответа на вопрос, почему это происходит, и что дополнительно этому способствует, призвана данная работа. Это является актуальной научной задачей.

Цель работы. В первую очередь предполагалось методами статистической физики и квантовой химии провести моделирование взаимодействия двух клубков поливинилового спирта и двух клубков полиэтиленгликоля одинаковой молекулярной массы в воде при наличии постоянного электрического поля, как процесса, наиболее близкого к электроформованию полимерного материала из водных растворов поливинилового спирта и полиэтиленгликоля. Затем требовалось приготовить водные полимерные растворы поливинилового спирта и полиэтиленгликоля со сходными молекулярными массами и физико-химическими параметрами для их

применения в процессе электроформования и провести сравнение результатов эксперимента с результатами моделирования. При этом, из того водного полимерного раствора, клубки которого были бы более эластичными при моделировании их взаимодействия, должно было бы формироваться тонкое полимерное волокно, тогда как из другого водного полимерного раствора, клубки которого были бы менее эластичными при моделировании их взаимодействия, в процессе электроформования должен формироваться мелкодисперсный полимерный аэрозоль. При этом внешние параметры процесса электроформования должны были быть идентичны.

Следующим этапом работ, необходимо было проверить имеющуюся теорию процесса электроформирования на предмет получения сверхтонких полимерных волокон. Опираясь на эту теорию, следовало предложить способ получения полимерных волокон диаметром менее 100 нм и проверить его на практике.

В заключительной части исследования требовалось получить из водного раствора поливинилового спирта волокнистую структуру, имеющую микронный диаметр волокон. Затем, подвергнув полученную структуру термоокислению и карбонизации, следовало проверить ее сорбционно-фильтрующие свойства.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые:

- методами статистической физики и квантовой химии были исследованы релаксационные свойства полимерных клубков поливинилового спирта и полимерных клубков полиэтиленгликоля в воде при их растяжении в постоянном электрическом поле;
- проверен способ получения методом электроформования из полимерных растворов волокнистых структур диаметром менее 100 нм;
- методом электроформования из водного раствора поливинилового спирта была получена волокнистая структура с микронным диаметром волокон, которая при дальнейшем термоокислении и карбонизации приобрела свойства

сорбционно-фильтрующего материала, что было проверено с помощью паров молекулярного йода.

Научная и практическая значимость работы. Был подготовлен научный обзор основных, имеющих место в настоящее время теоретических и инженерных работ по процессу электроформования волокнистых структур из полимерных растворов. Методами статистической физики и квантовой химии моделировался процесс взаимодействия двух полимерных клубков поливинилового спирта и полиэтиленгликоля в воде при наличии постоянного электрического поля, как наиболее близкий к процессам, происходящим при электрогидродинамическом распылении разбавленного полимерного раствора. Основные выводы данной модели нашли экспериментальное подтверждение при электроформовании волокнистых полимерных структур из водного раствора поливинилового спирта и электрогидродинамическом распылении полимерного аэрозоля из водного раствора полиэтиленгликоля. Основываясь на имеющейся теоретической модели процесса электроформования, был предложен способ и сконструирована установка для получения волокнистых полимерных структур с диаметром волокон менее 100 нм. На имеющейся пилотной установке методом электроформования была получена волокнистая полимерная структура из водного раствора поливинилового спирта в количествах, достаточных для ее дальнейшего термоокисления и карбонизации. Были исследованы свойства полученной таким образом волокнистой полимерной структуры с микронным диаметром волокон, а именно: сопротивление воздушному потоку, проскок по аэрозолю стандартного масляного тумана, сорбция паров молекулярного йода. Сделан вывод о принципиальной возможности получения из водного раствора поливинилового спирта методом электроформования с дальнейшим термоокислением и карбонизацией сорбционно-фильтрующего материала.

На защиту выносятся:

- исследование влияния межмолекулярного взаимодействия между полимерными клубками поливинилового спирта и полимерными клубками

полиэтиленгликоля на их релаксационные свойства в воде при наличии постоянного электрического поля и, как следствие, влияние этих свойств на механизм капиллярного распада струи полимерного водного раствора в процессе электрогидродинамического распыления;

- экспериментальное подтверждение возможности получения методом электроформования волокнистых полимерных структур диаметром менее 100 нм;

- получение из водного раствора поливинилового спирта методом электроформования волокнистой структуры с микронным диаметром волокон, которая при дальнейшем термоокислении и карбонизации приобретает свойства сорбционно-фильтрующего материала

Апробация работы. Результаты работы были представлены на IV Петряновских чтениях (Москва, 2003), IV Международной конференции «Естественные и антропогенные аэрозоли» (Санкт-Петербург, 2003), 4-й Всероссийской конференции «Молекулярное моделирование» (Москва, 2005).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых изданиях, получен 1 патент, 1 статья представлена в печать

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в определении задач на всех этапах работы, в разработке методик, проведении расчетов и лабораторных экспериментов. Автор предложил модельный подход к изучаемому явлению, который был проверен экспериментально; разработал способ и собрал установку для получения полимерных волокон диаметром менее 100 нм; методом электроформования из водного раствора поливинилового спирта получил волокнистую структуру в количествах, достаточных для ее дальнейшего термоокисления и карбонизации; изучил сорбционно-фильтрующие свойства полученной волокнистой структуры

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитированной литературы из 122 наименований, 2 приложений. Работа изложена на 148 страницах, содержит 29 рисунков и 3 таблицы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность исследований, выполненных в работе, сформулированы цели работы, ее научная новизна и практическая значимость.

### Глава 1. Методологические проблемы исследования механизма электроформования волокнистых материалов.

Данная глава содержит литературный обзор основных инженерных и теоретических исследований процесса электроформования. Приводится описание ряда патентов, послуживших отправной точкой для развития и совершенствования метода электроформования. Однако на первых порах, изобретательская деятельность в области электроформования не носила исследовательский характер, а лишь имела лишь техническую направленность. Первые теоретические исследования процесса электроформования были предприняты И.В. Петряновым-Соколовым в конце 30-х годов XX века. Согласно теории И.В. Петрянова-Соколова, на поверхности струи жидкого полимерного волокна происходит компенсация упругих колебаний, вызванных поверхностным натяжением и зарядом на ней. Основные выводы этой теории сводятся к тому, что при прочих равных условиях, радиус формируемых полимерных волокон зависит от объемного расхода полимерного раствора и от его электропроводности.

Другой подход к описанию процесса электроформования был предпринят А.А. Шутовым. Рассматривалась стационарная задача движения несжимаемой проводящей жидкости (полимерного раствора) в однородном электрическом поле. Из данной теории складывается следующая картина процесса электроформования. Заряженная струя полимерного раствора под действием электрического поля неограниченно сжимается, причем на больших расстояниях от точки истечения из капилляра движение струи равноускоренное. Высокую степень сжатия струе полимерного раствора



обеспечивают малые расходы и большие заряды. Капиллярные неустойчивости нарушают стационарность течения. Однако, при высокой поверхностной зарядке капельного диспергирования не происходит, поскольку возбуждаются высшие несимметричные возмущения, приводящие к продольному расщеплению струи. В сильных электростатических полях с ростом поверхностной плотности заряда наблюдается следующая последовательность типов распада. Вначале струя продольно делится на две, затем, начиная с некоторой зарядовой плотности, процесс носит каскадный характер, т.е. и дочерние струи расщепляются. Дальнейший рост поверхностной плотности заряда вызывает расщепление исходной струи на три дочерних, каждая из которых делится на две. Этот процесс парного расщепления будет продолжаться до тех пор, пока поверхностная плотность заряда не упадет ниже порога парного расщепления. Таким образом, наряду с прямым утончением осесимметричного течения, струя полимерного раствора вытягивается пондеромоторными силами, а в сильном поле еще и продольно расщепляется.

## Глава 2. Моделирование и эксперименты по изучению механизма электроформования волокон из водных растворов полимеров.

Истекающую из капилляра струю полимерного раствора можно рассмотреть как Максвелловскую вязкоупругую жидкость в электрическом поле. Следует отметить, что феноменологическая модель Максвелла адекватно описывает реологию концентрированных полимерных растворов. Такой подход, в конечном итоге, подразумевает под модельной системой пружина-поршень взаимодействие в растворе полимерных клубков, на которые накладывает свое действие электрическое поле. Данная глава рассматривает в качестве модели для рассмотрения процесса электроформования взаимодействие двух соприкасающихся полимерных клубков поливинилового спирта (ПВС) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) в воде при действии на них постоянной силы, помещенных в электрическое поле. Задача заключалась в вычислении энергии взаимодействия между полимерными клубками во

времени в таком процессе. В качестве методики расчета был выбран метод молекулярной динамики, в котором рассматриваемая система имела модельный гамильтониан  $H$ . Если обозначить состояние системы как  $\vec{x} = (x_1, \dots, x_n)$ , где  $n$  - число степеней свободы, то множество состояний системы составит доступное ей фазовое пространство  $\Omega$ . При этом рассчитываемая величина  $A$  будет функцией состояний системы. Для вычисления  $A$  необходимо определить функцию распределения  $f(\bullet)$ . Тогда величина  $A$  будет определяться как

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \int_{\Omega} A(\vec{x}) f(H(\vec{x})) d\vec{x}, \quad (1)$$

$$Z = \int_{\Omega} f(H(\vec{x})) d\vec{x} \text{ - статистический интеграл.} \quad (2)$$

Функция распределения определяет для исследуемой задачи соответствующий ансамбль. Усреднение по ансамблю, однако, не достижимо в компьютерном эксперименте. Тем не менее, можно не вычислять величину  $A$  путем усреднения по большому числу подобных систем, а вычислить ее вдоль траектории в фазовом пространстве. Эта процедура представляет собой временное усреднение:

$$\bar{A}_t = (t - t_0)^{-1} \int_{t_0}^t A(\vec{x}(\tau)) d\tau. \quad (3)$$

Следуя гипотезе об эргодичности, можно заменить усреднение по ансамблю, усреднением по времени:

$$\langle A \rangle = \bar{A}_{\infty} \approx \bar{A}_t. \quad (4)$$

Для моделирования методом молекулярной динамики релаксационного поведения ПВС и ПЭГ в воде был выбран программный пакет GROMACS 3.2. В качестве объектов для исследования были выбраны модельные полимеры Н- $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-)_n-\text{H}$  и Н- $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n-\text{H}$ , содержащих по  $n=152$  мономерных

звеньев Первый полимер представлял собой модельный полимер ПВС Второй полимер представлял собой модельный полимер ПЭГ. Для расчета эффективных зарядов на атомах ПВС и ПЭГ полуэмпирическим методом с параметризацией MINDO/3 использовалась программа HyperChem 7.1. На начальном этапе задавались две полимерные цепи, затем проводилась QM/MM оптимизация геометрии в газовой фазе методом Полака-Рибера в силовом поле Amber94. Химическая связь между двумя атомами  $i$  и  $j$  описывалась гармоническим потенциалом, зависящим от расстояния  $r_{ij}$  между ними:

$$U_b(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij}^b (r_{ij} - b_{ij})^2. \quad (5)$$

Угловые колебания между  $i-j-k$  атомами также описывались гармоническим потенциалом, зависящим от угла  $\Theta_{ijk}$ :

$$U_a(\Theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk}^a (\Theta_{ijk} - \Theta_{ijk}^o)^2. \quad (6)$$

Торсионный потенциал между  $i-j-k-l$  атомами задавался как потенциал Рикарта-Бельмана:

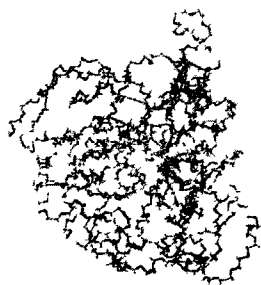
$$U_{td}(\phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\phi))^n. \quad (7)$$

Взаимодействие между  $i-j$  атомами задавалось потенциалом Леннарда-Джонса:

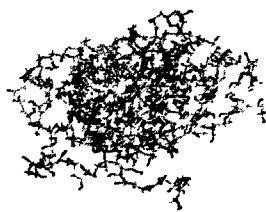
$$U_{LG}(r_{ij}) = \frac{C_y^{(12)}}{r_y^{12}} - \frac{C_y^{(6)}}{r_y^6}. \quad (8)$$

Затем получившиеся клубки макромолекул ПВС и ПЭГ помещались в кубические ячейки, содержащие 3699 и 10890 молекул воды SPC модели

соответственно (рис. 1). Шаг интегрирования составлял 0.0002 ps, а усреднение велось по 200000 конфигураций. Следующим этапом, методами неравновесной молекулярной динамики, моделировался процесс взаимодействия двух полимерных клубков, находящихся в воде. Для этого два полимерных клубка ПВС и два полимерных клубка ПЭГ располагались на расстоянии слабого перекрывания друг с другом и затем помещались в ячейки в форме параллелепипедов, содержащих по 47515 и 8864 молекул воды соответственно. Равновесной молекулярной динамикой рассчитывалось по 200000 конфигураций для каждой из ячеек. Получались полимерные клубки, содержащие по две макромолекулы ПВС и две молекулы ПЭГ. Затем в направлении оси Z системы координат каждому атому первой макромолекулы полимерного клубка придавалось ускорение  $0.1 \text{ nm/ps}^2$ , а каждому атому второй макромолекулы полимерного клубка придавалось ускорение  $-0.1 \text{ nm/ps}^2$ . В остальных направлениях X и Y ускорение равнялось нулю. Кроме этого в направлении оси Z задавалось постоянное электростатическое поле напряженностью  $1529,41 \cdot 10^{-6} \text{ V nm}^{-1}$ . Процесс моделирования продолжался до тех пор, пока две макромолекулы ПВС либо ПЭГ отделялись друг от друга (рис 2).



а)  $2(\text{H}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_{152}-\text{H})$



б)  $2(\text{H}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-)_{152}-\text{H})$

Рис. 1 Полимерные клубки ПЭГ (а) и полимерные клубки ПВС (б) в воде, рассчитанные методом равновесной молекулярной динамики. Молекулы воды не показаны.

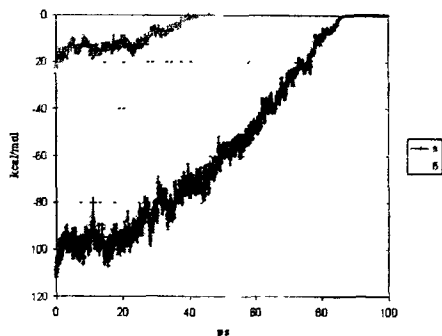


Рис. 2 Энергия взаимодействия полимерных клубков ПЭГ (а) и полимерных клубков ПВС (б) в воде, рассчитанные методами неравновесной молекулярной динамики.

Суть экспериментов по изучению механизма электроформованию волокнистых полимерных материалов заключалась в приготовлении водных растворов из данных ПВС и ПЭГ с одинаковыми физико-химическими параметрами с целью дальнейшей проверки их способности к волокнообразованию. Были приготовлены водные растворы ПВС и ПЭГ с молекулярными массами  $MM=5 \cdot 10^3 \cdot 10^5$  для ПВС и  $MM=3,5 \cdot 10^4$  для ПЭГ (табл. 1).

Таблица 1

Измеряемая величина	ПВС в воде	ПЭГ в воде
Поверхностное натяжение, $10^{-3}$ Дж/м <sup>2</sup>	72,8±0,9	73,2±0,8
Электропроводность, $10^{-4}$ Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	5,72±0,5	6,18±0,4
Вязкость, Па·с	9,35±0,05	9,38±0,05
Объемный расход, см <sup>3</sup> /мин	0,0043±0,0006	0,0043±0,0006
Среднее сопротивление каплярра, мм. вод. ст.	60±17	60±17

Физико-химические характеристики приготовленных водных растворов ПВС и ПЭГ.

Все измерения проводились при температуре 298К и атмосферном давлении 760 мм рт. ст.

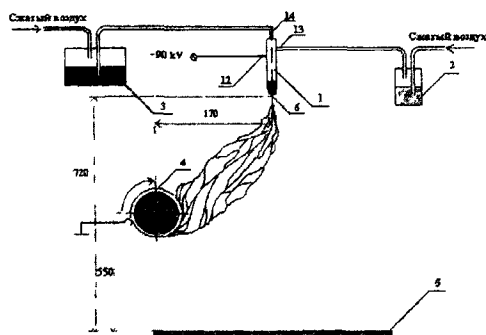


Рис. 3 Схема установки для получения полимерных материалов методом электроформования. 1. – Дозирующее сопло. 2. – Емкость с дистиллированной водой. 3 – Емкость с полимерным раствором. 4. – Приемный электрод (гладкий вращающийся барабан из нержавеющей стали марки X18H10T). 5. – Основание установки. 12. – Электрод. 13,14. – Патрубки

Предметное стекло с осажденным на нем полимерным материалом снималось с приемного электрода 4 и помещалось на предметный столик микроскопа МБИ-15, через окуляр которого велась съемка объекта специально приспособленной для этого цифровой камерой DEXXA. Для одних и тех же условий эксперимента из водного раствора ПВС методом электроформования были получены тонкие полимерные волокна, тогда как для водного раствора ПЭГ тем же методом формировался мелкодисперсный полимерный аэрозоль.

### Глава 3. Эксперименты по получению сверхтонких полимерных волокон.

Одной из основных физико-химических предпосылок получения сверхтонких полимерных волокон, является их продольное расщепление в процессе электроформования из жидкой полимерной струи и отверждение в виде тонких полимерных волокон. Расщепление жидкой полимерной струи и отверждение – два конкурирующих процесса. Соответственно, когда растворитель слабо диффундирует к поверхности жидкой полимерной струи и

медленно испаряется с ее поверхности, расщепление может идти до тех пор, пока капиллярные силы на поверхности жидкой полимерной струи не скомпенсируют электрические либо жидкая полимерная струя не отвердеет. Но возможен и другой случай, например, при использовании легколетучего растворителя, при котором полимерная струя отвердевает не расщепляясь. В таком случае следует ожидать образование практически монодисперсных волокон. Наконец, если скорости расщепления жидкой полимерной струи и испарения растворителя с ее поверхности соизмеримы, то следует ожидать образования полидисперсных полимерных волокон, имеющих сплошной спектр по диаметру. Условие, при котором заряженная струя полимерного раствора радиуса  $r$  с коэффициентом поверхностного натяжения  $\alpha$  становится неустойчивой, выполняется, если электрическое давление на ее поверхности превышает капиллярное:

$$\sigma E \geq \frac{\alpha}{r}, \quad (9)$$

где  $E$  - нормальная составляющая напряженности электрического поля к поверхности полимерной струи. Она связана с поверхностной плотностью зарядов  $\sigma$ , конвективным током  $I_k$  и объемным расходом полимерного раствора  $Q$  соотношением:

$$E = 4\pi\sigma = \frac{2\pi r I_k}{Q}. \quad (10)$$

Необходимо также учитывать условия, при которых существует стационарное истечение из капилляра струи полимерного раствора. Используя феноменологический подход к описанию условий для электроформования полимерных волокон, можно представить процесс в некотором многомерном пространстве его параметров, в котором выделяется объем волоконообразования. В этом объеме возможного технологического существования процесса электроформования полимерных волокон, тем не менее, можно выделить области, в которых изменение параметров, приводит

вообще говоря, к различным результатам. Согласно соотношению (10), минимальный радиус получаемых при электрофоромовании полимерных волокон прямо пропорционален объемному расходу полимерного раствора и обратно пропорционален конвективному току. Таким образом, для того чтобы добиться минимального диаметра полимерных волокон, необходимо добиваться уменьшения объемного расхода полимерного раствора и увеличения электрического тока, текущего в процессе. Эти соображения легли в основу способа получения сверхтонких полимерных волокон (рис. 4).

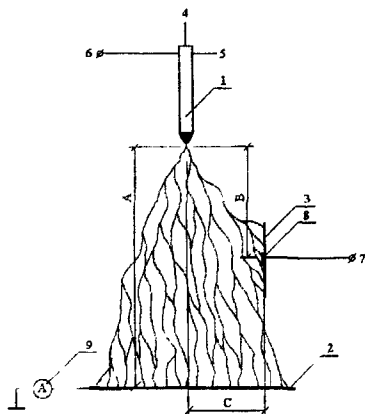


Рис. 4 Схема установки для получения сверхтонких полимерных волокон.

1. - Дозирующее сопло. 2. - Горизонтальный приемный электрод. 3. - Вертикальный приемный электрод. 4. - Патрубок для полимерного раствора. 5. - Патрубок для паров растворителя. 6. - Электрод высокого напряжения. 7. - Электрод дополнительного напряжения. 8. - Металлическая сетка для образцов электронной микроскопии. 9. - Микроамперметр.

Полимерный раствор для получения сверхтонких волокон готовился из фторполимера Ф-42 7÷11 мас. % в NN-диметилформамиде 89÷93 мас. %. Для повышения электропроводности, в полимерный раствор добавлялось 0,05 вес. % концентрированной соляной кислоты. После отгонки под вакуумом в течение 10 ч получался готовый полимерный раствор с концентрацией полимера 7÷11 мас. %. Регулируя расстояния А, В, С между дозирующим соплом 1 и приемными электродами 2 и 3, добивались максимального значения



тока в цепи для данных параметров процесса электроформования, который проходил в течение часа. Таким способом были получены волокнистые полимерные структуры с диаметром волокон менее 100 нм.

#### Глава 4. Эксперименты по получению волокнистой полимерной структуры из водного раствора поливинилового спирта

Для расширения практической значимости работы, было предпринято решение, получить из имеющегося раствора ПВС волокнистую структуру с целью дальнейшей ее карбонизации для придания свойств сорбционно-фильтрующего материала. Непосредственно подвергнуть карбонизации ПВС волокна для получения углеродного волокна не представлялось возможным, так как при нагреве происходило плавление полимера. Поэтому необходимо было перевести полимер в неплавкое состояние. Это достигалось путем предварительного окисления полимера ниже температуры фазового перехода с последующей окислительной дегидратацией. При этом из полимера частично удаляется водород и кислород, и образуются межмолекулярные связи при незначительной деструкции основной цепи. Катализаторами окисления служили галогениды металлов либо другие соли. Условия окисления определялись толщиной элементарного волокна. Цвет ПВС волокна изменялся от белого до темно-коричневого. Карбонизация окисленного материала осуществлялась в токе азота при медленном подъеме температуры (10-50 °С/ч), с тем, чтобы не нарушались межмолекулярные связи при температуре 700-1000°С. При температуре 400°С происходила ароматизация углерода с образованием кристаллитов, ориентированных вдоль оси волокна. На стадии карбонизации при повышении температуры ориентация постепенно увеличивалась. В соответствии со структурно-химическими превращениями изменялись механические свойства волокон. При окислительной дегидратации прочность волокна снижалась, но параллельно с ароматизацией углерода начинает возрастать и, особенно в процессе карбонизации при температуре 500-800°С. Эти соображения и легли в основу технологического процесса

карбонизации тонких полимерных ПВС волокон, полученных методом электроформования. Особенность технологического процесса состояла в том, что полученные полимерные ПВС волокна методом электроформования имели диаметр менее 1 мкм, а до сих пор успешной карбонизации подвергались полимерные ПВС волокна диаметром более 20 мкм.

Исходная полимерная волокнистая ПВС структура была получена на установке (рис. 3) Электроформование проводилось гребенкой из 6 капилляров на приемный электрод в виде гладкого, металлического, вращающегося со скоростью 2 оборота/мин барабана, выполненного из нержавеющей стали марки X18H10T, диаметром 350 мм. Для придания волокнистой структуре большей равномерности барабан совершал поступательное движение вдоль оси вращения. Процесс шел в течение 8 часов, после чего волокнистая ПВС структура снимался с приемного барабана. Для придания нерастворимости при последующих обработках в водной среде волокнистый ПВС материал подвергался термообработке при 235°C в воздушной среде в течение 5 мин. Добавкой в процессе окисления служил нитрат хрома  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , который вводили в ПВС волокна в количестве 2 мас. % путем обработки 2%-ным водным раствором соли с последующим отжимом, промывкой и сушкой. Введение в ПВС волокна нитрата хрома  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  служило для ускорения процесса окислительной дегидратации, окислительно-восстановительных процессов и процесса структурирования полимера. Окислительная дегидратация волокнистого ПВС материала проводилось в воздушной среде в термостате со встроенным вентилятором, при температуре 200°C в течение 16 ч. Карбонизацию термоокисленной волокнистой ПВС структуры проводили в условиях динамического нагрева в токе азота при скорости повышения температуры 10 град/мин в пределах от 20 до 800°C. Коксовый остаток при температуре 800°C составил 21,3% от начальной массы образцов. При этом материал сохранил волокнистую структуру и достаточную пластичность для проведения испытаний его сорбционно-фильтрующих свойств.

Испытания волокнистой ПВС структуры на сопротивление потоку воздуха проводилось путем измерения перепада давления на входе и выходе воздушного постоянного потока, пропускаемого через определенную площадь поверхности материала ( $S$ , см<sup>2</sup>) с определенной объемной скоростью ( $V$ , см<sup>3</sup>/с):

$$\Delta P = \Delta P_1 \cdot V_\phi, \quad V_\phi = \frac{V}{S}, \quad (11)$$

где  $\Delta P_1$  – сопротивление волокнистого ПВС материала, см. вод. ст. при линейной скорости потока воздуха 1 см/сек. Испытания фильтрующих свойств волокнистой ПВС структуры проводили по аэрозолю стандартного масляного тумана, в котором 70% составляли капли со средним радиусом 0,17 мкм. Коэффициент проскока (проницаемости) масляного тумана вычисляли по формуле:

$$K_{MT} = \frac{J_{за} \cdot 10^{K_{за}} - J_{cc} \cdot 10^{K_{cc}}}{J_{до} \cdot 10^{K_{до}}} \cdot 100\%, \quad (12)$$

где,  $J_{за}$ ,  $J_{cc}$ ,  $J_{до}$  – показания светорассеяния нефелометра для потока тумана “за” образцом волокнистого ПВС материала, потока абсолютно чистого воздуха “cc” (собственного светорассеяния) и “до” образца соответственно;  $K_{за}$ ,  $K_{cc}$ ,  $K_{до}$  – значения оптических плотностей нейтральных светофильтров при этих измерениях.

Испытания сорбционной емкости исходной, термоокисленной и карбонизованной волокнистой ПВС структуры проводились по методике определения динамической емкости паров стабильного молекулярного йода. Генератор парообразного йода заполняли порошком кристаллического йода в количестве 50 г. Два барботера заполнялись 10% раствором йодистого калия. Включалась подача воздуха через генератор. Поток воздуха с парами йода

поступал через первый барботер. Для отбора пробы, с помощью трехходового крана, поток воздуха, содержащий пары молекулярного йода на время переключался на второй барботер. Раствор с отобранной пробой йода выливали в стакан с 0,5% водным раствором крахмала и титровали 0,002Н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора. Концентрация молекулярного йода в потоке воздуха рассчитывалась по формуле:

$$C = \frac{a \cdot 0,254}{w \cdot t}, \quad (13)$$

где,  $C$  - концентрация молекулярного йода в потоке воздуха, мг/см<sup>3</sup>;  $a$  - количество тиосульфата натрия, которое пошло на титрование, мг;  $W$  - объемная скорость воздушного потока, см<sup>3</sup>/с;  $t$  - время отбора пробы, с. Затем поток парообразного йода со сброса через барботер переключался на патрон-фильтродержатель с испытуемым образцом волокнистого ПВХ материала. Фиксировался момент появления синего пятна на крахмальной марле, что означало начало проскока йода через ПВХ материал. Сорбционную емкость по стабильному молекулярному йоду вычисляли по формуле:

$$\varepsilon = C \cdot w \cdot \tau \cdot \frac{1}{m}, \quad (14)$$

где,  $\varepsilon$  - сорбционная емкость ПВХ материала;  $C$  - концентрация молекулярного йода в потоке воздуха, мг/см<sup>3</sup>;  $w$  - объемная скорость воздушного потока, см<sup>3</sup>/с;  $\tau$  - время защитного действия, с;  $m$  - масса испытуемого количества ПВХ материала, мг. Сорбционно-фильтрующие свойства волокнистой структуры на различных стадиях ее обработки представлены в табл. 2.

Таблица 2

Показатель	Исходная ПВС структура	Обработанная ПВС структура с $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	
		Термоокси- сленная при 200 °C	Карбо- низованная при 800 °C
Масса, % к исх.	100,0	85,1±0,2	21,3±0,1
Плотность, мг/см <sup>2</sup>	0,94±0,04	1,22±0,03	2,61±0,05
Сопротивление воздушному потoku 1 см/с, [ΔP], мм.вод.ст.	5,4±0,2	6,7±0,3	12,0±0,5
Коэффициент проскока, K <sub>MT</sub> , %	4,55±0,05	2,60±0,06	1,08±0,08
Коэффициент фильтрующего действия $\alpha = \frac{-\lg \frac{K_{M1}}{100}}{[\Delta P]}$	0,25±0,06	0,24±0,07	0,16±0,09
Сорбционная емкость I <sub>2</sub> ε, %	4,5±1,5	9,1±1,5	97,6±11,3

Сорбционно-фильтрующие свойства волокнистой структуры.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При изучении методами статистической физики и квантовой химии взаимодействия полимерных клубков поливинилового спирта и клубков полиэтиленгликоля в воде при наличии постоянного электрического поля

нашло подтверждение предположение о влиянии межмолекулярного взаимодействия на их релаксационные свойства и, как следствие, влияние этих свойств на процесс электрогидродинамического распыления водных растворов. Моделирование показало, что клубки поливинилового спирта в воде при наличии постоянного электрического поля обладают большей эластичностью, чем клубки полиэтиленгликоля в таких же условиях при их одинаковых молекулярных массах. Этим можно объяснить результаты экспериментов, проведенных по электрогидродинамическому распылению водного раствора поливинилового спирта, когда формировалась волокнистая полимерная структура, тогда как из водного раствора полиэтиленгликоля образовывался полимерный аэрозоль. При этом полимеры имели сходные молекулярные массы и физико-химические характеристики растворов: температуру, поверхностное натяжение, электропроводность, динамическую вязкость и плотность. Различие в релаксационных свойствах водного раствора поливинилового спирта и водного раствора полиэтиленгликоля приводят к различному типу капиллярного распада струи полимерного раствора при электрогидродинамическом распылении. Отверждение струи водного раствора поливинилового спирта при ее электрогидродинамическом распылении происходит прежде, чем образуется ее перетяжка, и вследствие этого формируются полимерные волокна. В случае же электрогидродинамического распыления водного раствора полиэтиленгликоля, образование и разрыв перетяжки происходит прежде, чем его струя отвердевает, образуя при этом полимерные филаменты, из которых затем формируется полимерный аэрозоль.

Показана принципиальная возможность получения из водного раствора поливинилового спирта сорбционно-фильтрующего материала методом электроформования. В предложенной методике диаметр поливинилспиртовых волокон, из которых последующими их термоокислением и карбонизацией получают сорбционно-фильтрующий материал, составляет около 1 мкм, тогда как с помощью имеющейся фильерной технологии получают поливинилспиртовые волокна диаметром 20 мкм и более.

Разработанная модель электроформования волокнистых полимерных структур показывает существование принципиальной возможности получения эгим способом полимерных структур с волокнами диаметром менее 100 нм. В данной работе был предложен способ и сконструирована установка, с помощью которой были получены полимерные структуры, с диаметром волокон около 50 нм. На предложенный способ был получен патент.

Разработана технология получения из водного раствора поливинилового спирта волокнистой полимерной структуры, которая после термоокисления и карбонизации приобретает свойства сорбционно-фильтрующего материала. При этом диаметр волокон поливинилспиртовой структуры составляет около 1 мкм. Проведены испытания нового карбонизованного материала с помощью паров молекулярного йода, показавшие высокую динамическую емкость. Это открывает путь для получения новых высокоэффективных сорбционно-фильтрующих материалов с развитой поверхностью сорбции.

Таким образом, сделан еще один шаг в изучении теоретических и инженерных основ метода электроформования волокнистых структур из полимерных растворов. Более углубленное понимание механизма электроформования, позволило расширить представления о технологических возможностях данного метода. И основным показателем достигнутого в данной работе прогресса, стало получение из водного раствора поливинилового спирта волокнистой структуры с микронным диаметром волокон, которой с помощью новых технологических приемов карбонизации были приданы свойства сорбционно-фильтрующего материала. На основании имеющихся теоретических моделей был предложен способ получения полимерных волокон, имеющих диаметр менее 100 нм. Это открывает новые перспективы в понимании физико-химической природы полимерных растворов и разработке технологий получения новых фильтрующих материалов.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1 *Товмаш А В, Полевов В Н* Способ получения тонких полимерных волокон // Патент РФ № 2242546, 2004.

2. *Товмаш А В, Полевов В Н., Мамагулашвили В Г, Черняева Г.А, Шепелев А Д* Получение сорбционно-фильтрующего нетканого материала из ультратонких поливинилспиртовых карбонизованных волокон методом электроформования // Хим. Волокна. 2005. № 3. – С. 15-17.

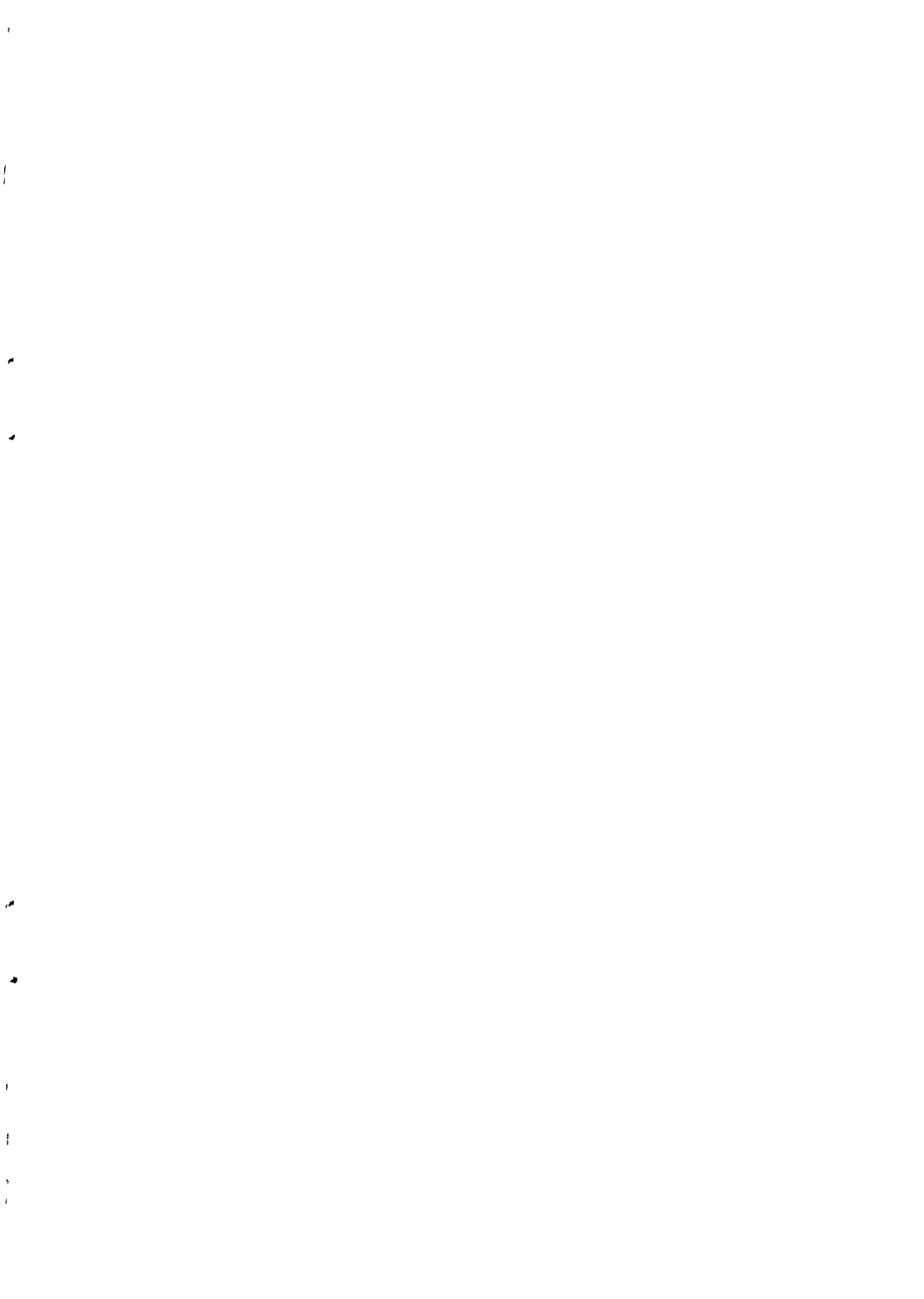
3. *Tovmash A.V., Polevov V.N., Mamagulashvily V.G, Chernyaeva G.A, Shepelev A.D.* Production of sorption and filtering nonwoven material from ultrafine polyvinyl alcohol carbonized fibers by electroforming // Fibre Chemistry.- 2005. – in press.

4 *Leontyev I V, Tovmash A.V., Vener M V, Rostov I.V, Basilevsky M V* Molecular simulations of outer sphere reorganization energies for intermolecular electron and hole transfer in polar solvents // Chem. Phys. – 2005. - in press.

5. *Товмаш А В.* Изучение образования водородных связей в водных растворах поливинилового спирта и полиэтиленгликоля методами неравновесной молекулярной динамики // Физ. Хим. – 2005. – представлена в печать.

A.GS





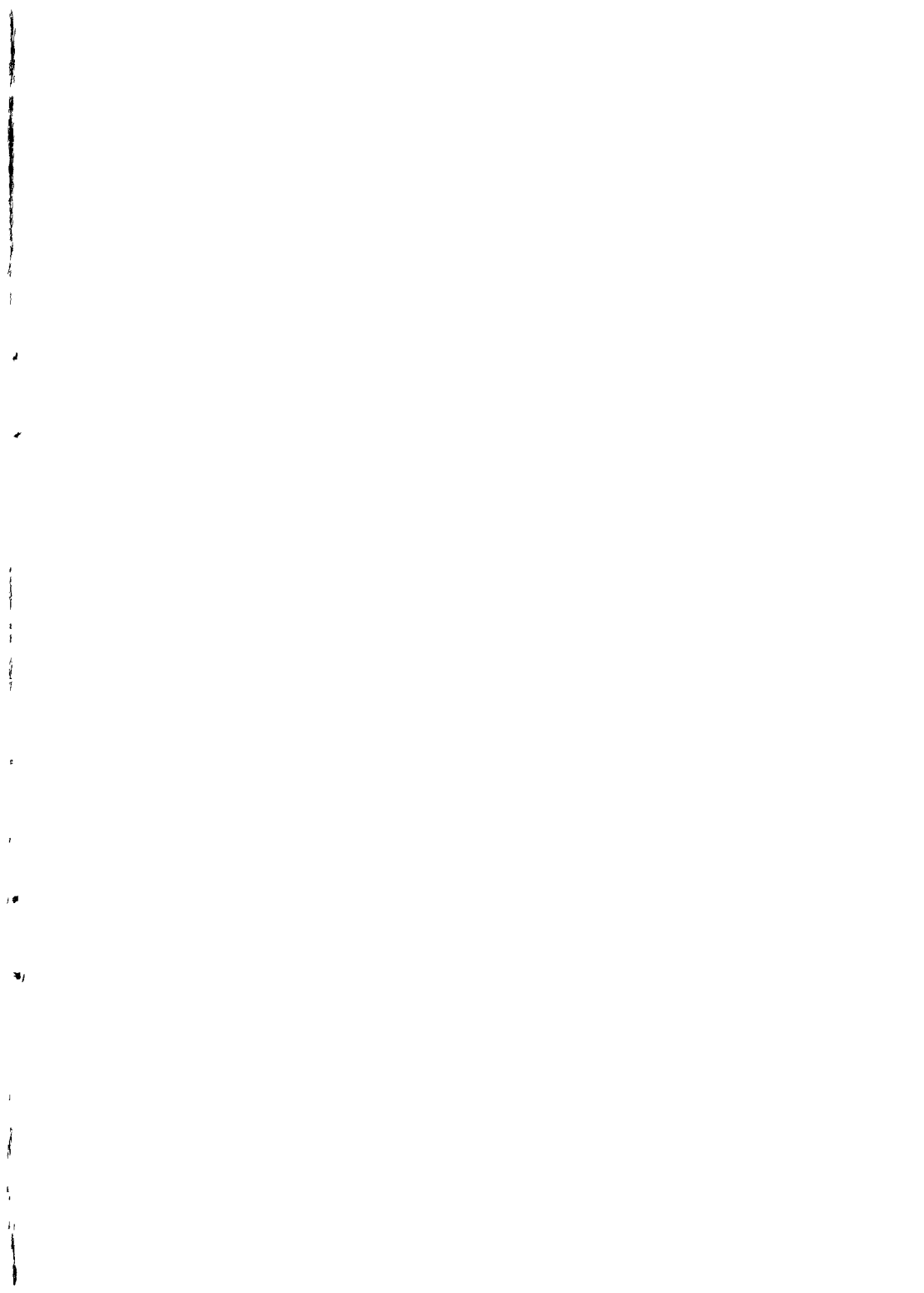
Подписано в печать 15.09 2005 г. Формат 60х90, 1/16  
Объем 1,5 п.л. Тираж 100 экз Заказ № 670

---

Отпечатано в ООО “Фирма Блок”

107140, г. Москва, ул. Краснопрудная, вл 13 т 264-30-73  
[www.blok01centre.narod.ru](http://www.blok01centre.narod.ru)

Изготовление брошюр, авторефератов, печать и переплет диссертаций



**Р18229**

РНБ Русский фонд

2006-4

16970