

ІЩЕНКО О.В., РЕЗАНОВА Н.М., ПЛАВАН В.П., ЛЯШОК І.О., БУДАШ Ю.О.

Київський національний університет технологій та дизайну

ХІМІЧНІ ВОЛОКНА МІКРО- І НАНОРОЗМІРІВ: ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА І ВЛАСТИВОСТІ

В статті представлено аналіз сучасних світових тенденцій в галузі технології хімічних волокон, досліджено закономірності отримання волокон мікро- та нанометрового діапазону з різних полімерів та їх сумішей способами формування із розплаву суміші полімерів, аеродинамічного розпилення розплаву та електроформування нановолокон.

Ключові слова: хімічні волокна, мікро- і нанорозміри, філаменти комплексних ниток, розплав суміші полімерів, електроформування.

CHEMICAL FIBERS MICRO- AND NANOMETER-SIZES: OF TECHNOLOGY AND PRODUCTION PROPERTIES

ISHCHENKO O., REZANOVA N., PLAVAN V., LIASHOK I., BUDASH YU.

Kyiv National University of Technologies and Design

The article presents the analysis of world trends in the industry of technology of chemical fibers, regularities in obtaining micro- and nanometer-sized fibers from different polymers and their mixtures by methods of melting of a mixture of polymers, aerodynamic sputtering of a melt and electroforming of nanofibers are investigated.

Keywords: chemical fibers, micro- and nanometer-sized, filaments of complex fibers, melting of a mixture of polymers, electrospinning.

Вступ. Провідною світовою тенденцією в галузі технології хімічних волокон є зменшення діаметрів філаментів комплексних ниток до мікро- і нанорозмірів, що сприяє покращенню якості виробів та створенню принципово нових матеріалів. На сьогодні існує багато методів формування надтонких синтетичних волокон: високошвидкісне витягування із розплаву (melt – spinning), аеродинамічне розпилення розплаву у вигляді волокон струменем стиснутого повітря (melt – blowing), формування із розплаву суміші полімерів [1] та електроформування нановолокон [2].

Постановка задачі. Порівняльний аналіз технологій отримання волокон мікро- та нанорозмірів з різних полімерів та їх сумішей способами формування із розплаву суміші полімерів, аеродинамічного розпилення розплаву, електроформування та дослідження їх властивостей.

Результати досліджень. Волокноутворення одного із полімерів суміші в середовищі іншого (матричного) – це принципово новий процес, у якому кількість філаментів нитки не визначається числом отворів у філь'єрі. Пучок із десятків і сотень тисяч мікрОВОЛОКОН утворюється при формуванні монопіттики із розплаву суміші полімерів через один отвір. При цьому число мікрОВОЛОКОН, їх

діаметри і кількість інших структур (частинки, плівки) визначаються реологічними властивостями компонентів суміші та явищами на межі їх поділу. Комплексну нитку одержують екстракцією матричного полімеру розчинником, інертним по відношенню до волокноутворюючого компоненту [1]. Відмінними властивостями ультратонких синтетичних волокон, що сформовані переробкою розплавів сумішей полімерів, є їх виключна м'якість, приємний гриф, вовно- та бавовноподібність без спеціальних прийомів текстурування та надання звитості. Властивості цих волокон обумовлені їх будовою [3-5]. За допомогою електронної мікроскопії виявлено незвичайну структуру поверхні ультратонкого поліпропіленового волокна, сформованого переробкою розплаву суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА): кожне мікрОВОЛОКНО покрите по всій поверхні нанопіттиками, що відходять від основного волокна (рис.1) [1,3].

МікрОВОЛОКНА, на відміну від звичайних синтетичних, не гладенькі, а об'ємні. Завдяки розвиненій питомій поверхні вони мають високі сорбційні, тепло- та звукоізолюючі властивості. Унікальна структура поверхні утворюється завдяки формуванню мікрОВОЛОКОН у розплаві полімеру матриці (у міжфазному перехідному шарі

знаходиться певна доля поліпропілену, який кристалізується у вигляді нанофібрил на основному волокні в процесі охолодження струменю розплаву суміші). Поліпропіленові мікрОВОлокна мають від'ємний заряд, який за величиною перевищує заряд натуральної шкіри, що наближає їх за властивостями до природних волокон. На сьогодні поліпропіленові мікрОВОлокна є альтернативою натуральним волокнам та можуть бути одержані з використанням технології, розробленої в КНУТД.

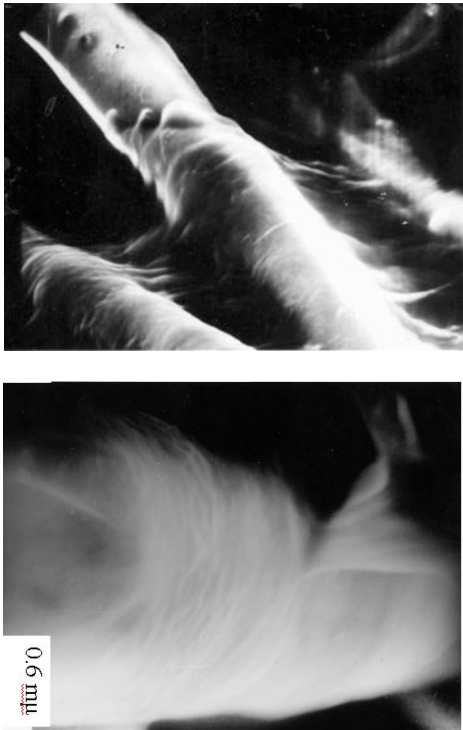
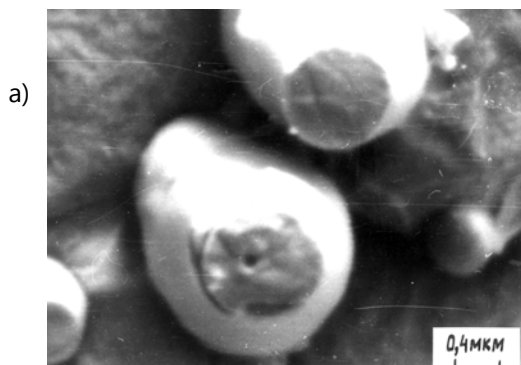


Рис.1. Електронні мікрофотографії поліпропіленових мікрОВОлокон з нанофібрилами на їх поверхні

Переробкою розплавів сумішей співполімер етилену з вінілацетатом/співполіамід (СЕВА/СПА) одержані СЕВА мікрОВОлокна, які складаються із серцевини і гофрованого поверхневого шару (рис.2) [1,5].



б)

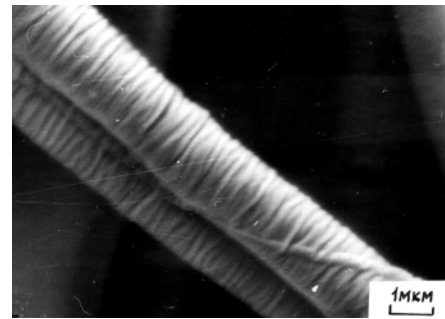


Рис.2. Електронні мікрофотографії поперечного зколу екструдату суміші співполімеру етилена з вінілацетатом/співполіамід (а) та гофрованих мікрОВОлокон співполімеру етилена з вінілацетатом (б)

Така структура формується як наслідок різної здатності компонентів до поздовжнього деформування та утворення водневих зв'язків між макромолекулами СЕВА і СПА в міжфазному перехідному шарі. Ступінь деформації співполімеру етилена з вінілацетатом в розплаві на порядок нижчий, ніж співполіаміду. Завдяки наявності взаємодії між компонентами СЕВА примусово деформується в такий же мірі, як і СПА. Це призводить до накопичення великих високоеластичних (пружних) деформацій, які релаксують по виході розплаву суміші із формувального отвору. В результаті мікрОВОлокна СЕВА набувають характерну гофровану структуру поверхні. Комплексні нитки із СЕВА мікрОВОлокон характеризуються високими еластичними властивостями: величина деформації при розтягуванні досягає 300÷350 %, і є зворотною на 80÷90 %, тобто вони подібні до поліуретанових ниток типу "спандекс".

При формуванні композиційної плівки із розплаву суміші поліпропілен/співполіамід та подальшої екстракції співполіаміду одержують фільтрувальні матеріали на основі поліпропіленових мікрОВОлокон. Фільтрувальний шар має особливу структуру – суцільна тонковолокниста плівка (оболонка) наповнена мікрОВОлокнами (рис. 3).

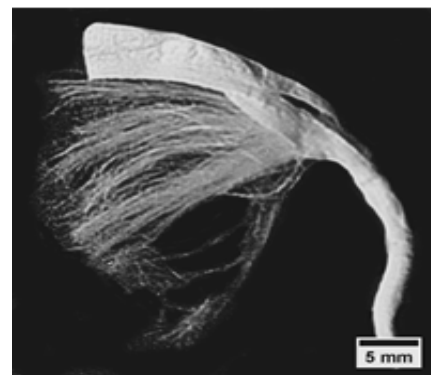


Рис. 3. Мікрофотографія тонковолокнистої оболонки, наповненої мікрОВОлокнами

Ця оболонка є проникною для розчинника і захищає фільтрувальний шар від розмивання та перешкоджає винесенню мікрОВОЛОКОН із фільтрувальних матеріалів. Таким чином усувається основний недолік волокнистих фільтрів, а саме вимивання волокон фільтратом. Оцінка властивостей розробленого фільтрувального матеріалу показала, що створено новий, глибинної дії матеріал для мікрофільтрації різноманітних рідких та газових середовищ від механічних домішок, який за рахунок розвиненої поверхні має і сорбційні властивості. За основними характеристиками фільтри на основі розроблених матеріалів перевершують аналогічні вироби відомих іноземних фірм ("Мілліпор", "Гельман", "Канебо", "Сарторіус", "Палл"), а за ціною вони у 10÷15 разів дешевші [6,7]. Порівняння різних фільтрувальних матеріалів за селективністю (ефективністю) представлено на рис. 4, з якого видно, що тільки мембрани "нуклепор" працюють як сито (крива 1). Традиційні глибинні фільтри (крива 3) затримують частинки всією своєю товщиною, в той час як сітчаста мембрана (крива 2) – по всій поверхні. Створені тонковолокнисті фільтри (криві 4,5) ефективно затримують як дрібні, так і більш крупні частинки. Селективність їх вища, ніж традиційних глибинних фільтрів, а в області 1,0 мкм вони працюють, як сітчасті мембрани.

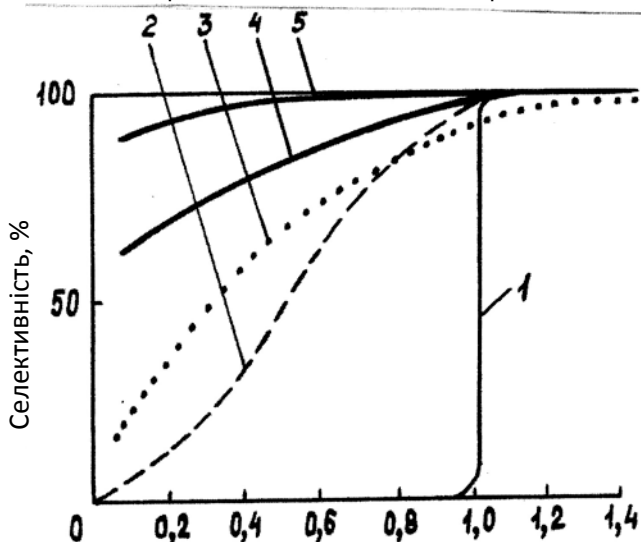


Рис. 4. Порівняння властивостей фільтрувальних матеріалів: 1– мембрана "Нуклепор"; 2 – мембрана сітчастого типу; 3 – волокнистий фільтр з номінальним розміром пор 1,0 мкм; 4,5 – фільтрувальні матеріали із ультратонких поліпропіленових волокон з тонкістю очистки 1,0 мкм та 0,3 мкм відповідно

Описані особливості властивостей нових фільтрувальних матеріалів повністю обумовлені унікальною структурою поверхні мікрОВОЛОКОН та однорідністю фільтрувального шару. Фільтри

витримують 23-кратну стерилізацію гострою парою ($T=1200^{\circ}\text{C}$, $P=1,2$ атм) за незмінної ефективності. Для імпорتنних фільтрів ефективність погіршується уже після 8-ми стерилізацій. Вони можуть бути використані для очищення питної води, повітря, ліків, продуктів харчової промисловості, пального, мастил, лугів, кислот, органічних розчинників, радіоактивних аерозолів та багатьох інших середовищ.

Дослідження останніх років показали можливість формування не тільки мікро-, а і нанОВОЛОКОН з розплавів полімерів методом melt – blowing [8,9] та переробкою розплавів сумішей полімерів [10,11]. Так, роздувом розплаву, що виходить із одного отвору, були сформовані нанОВОЛОКНА із поліпропілену та полістиролу. НанОВОЛОКНА із політетрафторетилену (ПТФЕ) в матриці ПП одержані переробкою суміші ПТФЕ/ПП на двошнековому екструдері [10]. Полібутилентерефталатні (ПБТФ) та поліетилентерефталатні (ПЕТФ) нанОВОЛОКНА були отримані формуванням струменя із розплаву сумішей ПБТФ/ПП і ПТФЕ/полімолочна кислота (ПМК) складу 20/80 мас. % на капілярному віскозиметрі з подальшим його термовитягуванням [11]. Поліпропілен екстрагували гарячим ксилолом, а ПМК – хлороформом. Середній діаметр полібутилентерефталатних волокон складає 600 нм, а довжина – 100 мкм; діаметри політетрафторетиленових нанОВОЛОКОН лежать в межах від 100 до 500 нм (рис.5).

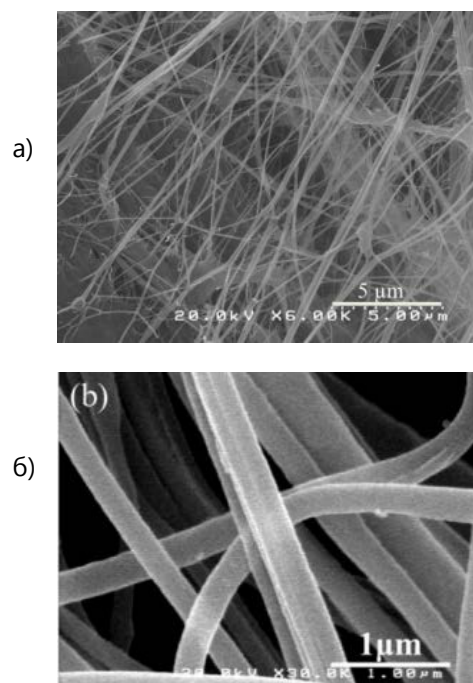


Рис. 5. Електронні мікрофотографії ПТФЕ (а) і ПБТФ (б) нанОВОЛОКОН

Також одним зі способів формування надтонких волокон є метод електроформування (ЕФВ) з полімерних розчинів або розплавів під дією постійного струму високої напруги. Цей метод застосовується для отримання ультратонких волокон та нановолокнистих матеріалів [2, 12]. На ранніх стадіях дослідження ЕФВ волокнисті матеріали отримувались з розчинів полімерів у органічних розчинниках. В даний час спостерігається тенденція електроформування водорозчинних полімерів.

Процес електроформування хімічних волокон має ряд принципових особливостей, що відрізняють його від інших методів формування волокнистих матеріалів. По-перше, цей спосіб характеризується безперервністю і одночасністю здійснення всіх основних стадій електроформування волокон в єдиному робочому просторі, в результаті чого відразу утворюється кінцева продукція - готовий до вживання нетканый волокнистий матеріал із заданими функціональними і експлуатаційними властивостями. По-друге є можливість використання різних полімерів при універсальності технологічного обладнання, що дозволяє формувати волокнисті матеріали широкого асортименту і призначення. По-третє процес електроформування волокон відрізняється гнучкістю, що дає можливість спрямованого управління мікроструктурою одержуваного волокнистого матеріалу. Четвертою особливістю є важливість сфери застосування в технологіях спрямованих на захист природного середовища та забезпечення охорони здоров'я людини [12,13].

Електроформування волокон можна реалізувати і з розплавів полімерів. Основна його відмінність в тому, що замість розчинення полімеру в розчиннику полімер плавиться і прядіння відбувається з розплаву, діаметр волокон при цьому перевищує 50 мікрон. Електроформування з розплаву має наступні переваги: універсальність технології, висока продуктивність, низька собівартість продукції, екологічна чистота. Крім того, в отриманому матеріалі немає залишкового розчинника. Однак при ЕФ розплавів одержують волокна більшого діаметру, ніж при прядінні з розчинів, це пов'язано, перш за все, з високою в'язкістю розплаву і з його низькою електропровідністю. Для вирішення цієї проблеми в розплав перед формуванням додають або різні солі (наприклад, стеарати натрію, магнію, кальцію і цинку [14]), або іонні рідини [15]. Показано, що при введенні добавки, а також при зниженні молекулярної маси

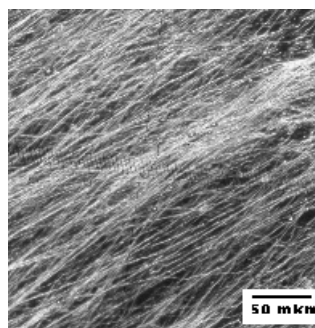
полімеру зменшується діаметр волокон, що досягається за рахунок зниження в'язкості і збільшення електропровідності розплаву полімеру.

Способом електроформування можливо отримати матеріали з заданим комплексом властивостей з багатокомпонентних полімерних систем. З сумішей полімерів вдається отримати матеріали, що поєднують властивості вихідних компонентів та мають нові набуті властивості [13, 16]. В цих роботах досліджувалась можливість отримання нетканых волокнистих матеріалів з антисептичними властивостями. Були отримані волокнисті матеріали з суміші водорозчинних полімерів полівініловий спирт ПВС марки 16/1 (масова частка ацетатних груп, не більше 0,9-1,7%) з додаванням комплексу полівінілпірролідону з йодом (рис. 6 а), декасану (рис.6 б) та кукурудзяного крохмалю в якості носія додаткових функціональних груп з метою подальшої антисептичної модифікації (рис. 6 в). Електроформування здійснювалось на лабораторному пристрої капілярного типу з напругою електричного поля 30 кВ з вертикальною подачею робочого розчину вгору.

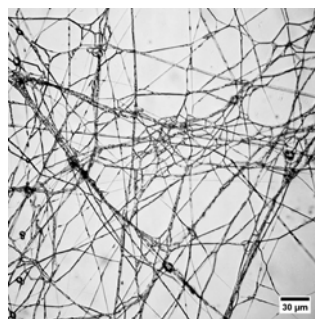
Морфологічні дослідження здійснені на оптичному мікроскопі «Біолан С-11».

Для оцінки розмірних характеристик волокон застосовували метод цифрового аналізу зображень з наступною статистичною обробкою отриманих даних. Для суміші ПВС з комплексом йоду та полівінілпірролідону діаметр волоконця коливається у межах від 0,6 до 1,1 мкм; для суміші ПВС з додаванням декасану діаметр волоконця – від 0,9 - 6; для суміші ПВС з додаванням крохмалю - від 0,8 – 2,2 мкм.

а)



б)



в)

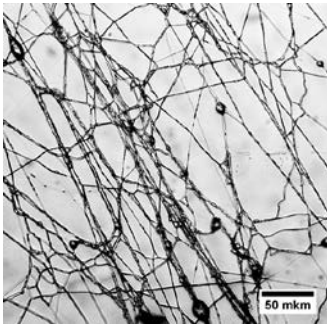


Рис. 6. Мікрофотографії нетканних волокнистих матеріалів отриманих методом оптичної поляризаційної мікроскопії: а) полівініловий спирт з комплексом йоду та полівінілпірролідону; б) полівініловий спирт з додаванням декасану; в) полівініловий спирт з додаванням крохмалю

Зі зменшенням діаметра волокна, механічні властивості матеріалів, які отримані методом електроформування, в тому числі модулі пружності, межі міцності на розтяг, вигин і стиск, зростають і досягають теоретичної межі при досягненні нанорозмірного рівня.

Висновки.

Порівняльний аналіз технологій отримання волокон з різних полімерів або їх сумішей та дослідження властивостей отриманих волокон доводить, що як традиційні способи формування із розплаву суміші полімерів або аеродинамічного розпилення розплаву, так і новий спосіб електроформування забезпечує отримання волокон мікро- та нанорозмірів. Зменшення діаметру волокон до мікро- і нанорозмірів створює передумови для хімічної модифікацій за допомогою спеціальних добавок за рахунок введення функціональних груп. Це дає можливість отримати модифіковані волокна зі спеціальними властивостями, що розширює галузі їх застосування.

Список використаних джерел

1. Резанова Н.М., Будах Ю.О., Плавач В.П. Інноваційні технології хімічних волокон. Навчальний посібник. – К.: КНУТД. – 2016. – 240 с.
2. Huang Z.-M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // Compos. Sci. Technol. 2003. Vol. 63, № 15. P. 2223–2253.
3. Глубіш П.А., Ірклеї В.М., Клейнер Ю.Я. та інші. Високотехнологічні, конкурентоспроможні екологічно орієнтовані волокнисті матеріали та виробі з них. – Київ: Арістей, 2007. – 263 с.
4. N.M. Rezanova, V.P. Plavan, V.G. Rezanova and V.M. Bohatyrov Regularities of Producing of

Nano- Filled Polypropylene Microfibers Vlakna a Textil. – 2016. - №4. – P. 3-9.

5. N.M. Rezanova, V.G. Rezanova, V.P. Plavan and O.O. Viltaniuk The Influence of Nano-Additives on the Formation of Matrix-Fibrillar Structure in the Polymer Mixture Melts and on the properties of Complex threads Vlakna a Textil. – 2017. - №2. – P. 37-42.

6. Цебренко М.В., Резанова Н.М., Цебренко І.А., Майборода М.М. Микрофильеры из ультратонких синтетических волокон // ФАРМАКОМ. – 1999.- № 2. - С. 58-61.

7. Резанова Н.М., Мельник І.А., Ніколаєва А.П., Цебренко І.О., Вільцанюк О.А., Хуторянський М.О., Осолодченко Т.П. Високоєфективні тонковолокнисті фільтрувальні матеріали з бактерицидними властивостями // Вісник КНУТД. – 2010. – №4. – С. 208-214.

8. Ellison, C. J., Phatak, A., Giles, D. W., Macosko, C. W., Bates, F. S. 2007, Polymer, 48, 3306.

9. Borkar, S., Gu, B., Dirmyer, M., Delicado, R., Sen, A., Jackson, B. R., Badding, J. V. 2006, Polymer, 47, 8337.

10. Yamaguchi, M., Yokohara, T., Mohd Amran, B. M. A., 2013, J. Soc. Rheol. Jpn., 41, 129.

11. Vu Anh Doan, Masayuki Yamaguchi. Interphase transfer of nanofillers and functional liquid between immiscible polymer pairs. – Recent Res. Devel. Mat. Sci. -2013. – N10. – P. 59-88.)

12. Heikkil P. Nanostructured Fibre Composites , and Materials for Air Filtration. Tampere: Tampere University of Technology, 2008. 1-104 p.

13. Іщенко О. В., Плавач В. П., Ковальчук О. В., Ляшок І. О., Власенко В. І. Отримання полімерних біосумісних волокон методом електроформування // Технологический аудит и резервы производства, № 4/4 (30), 2016, с.22-26

14. Малахов С.Н. и др. Электроформование нетканых материалаов из расплава полиамида-6 с добавками стеаратов магния, кальция и цинка // Химические волокна. 2015. Т. 1. С. 15–20.

15. Белоусов С.И. и др. Влияние малых добавок ионных жидкостей на процесс электроформования нетканых материалов из расплавов полипропилена с различным показателем текучести расплава // Бутлеровские чтения. 2013. С. 128–136.

16. Іщенко О. В., Плавач В. П., Ляшок І. О., Шмідт І.В., Кравець О.А. Отримання нетканних матеріалів на основі полімерних біосумісних волокон // Вісник КНУТД, № 4 (112), 2017 р., с.155-161.