

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРА ПОЛИАМИДА-6 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОВОЛОКНИСТЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Д.Б. Рыклин, Н.Н. Ясинская, А.В. Евтушенко,
Д.Д. Джумагульев

УДК 677.494

РЕФЕРАТ

ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ, НАНОВОЛОКНО, ПОЛИАМИД, ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ, ВЯЗКОСТЬ, ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Цель работы – определение зависимости физико-химических свойств раствора полиамида-6, оказывающих наибольшее влияние на эффективность процесса электроформования, от его состава.

Определен комплекс требований, предъявляемых к растворам полимеров, предназначенным для электроформования. Проведены экспериментальные исследования, в результате которых определено влияние вида гранулята полиамида-6 и его концентрации на поверхностное натяжение, кинематическую и динамическую вязкость, а также электрическую проводимость раствора. В качестве растворителя использовалась муравьиная кислота.

На основании анализа результатов измерения были приготовлены растворы, использованные для электроформования на установке NSLAB. Результаты измерений полученных волоконистых покрытий показали, что исследуемый способ электроформования позволяет получить из предложенных вариантов растворов наноразмерные волокна, так как их толщина при определенных параметрах раствора и процесса формования не превышает 100 нм.

ABSTRACT

ELECTROSPINNING, NANOFIBRE, POLYAMIDE, SURFACE TENSION, VISCOSITY, ELECTRICAL CONDUCTIVITY

The objective of the investigation was determination of influence of composition of the polyamide-6 solution on physical and chemical properties.

The list of the requirements to polymers solutions for electrospinning was defined. As a results of experiments series it was determined the effect of the type polyamide-6 granulate and its concentration on the surface tension, kinematic and dynamic viscosity and electrical conductivity of the solution. The formic acid was used as solvent.

Results of the investigation were used as a base for solution preparing for electrospinning on Nano Spider machine NSLAB (Elmarco). The measurement results obtained fibrous web showed that the analyzed electrospinning technique allows obtaining nanoscale fibers, since the fibres thickness of was less than 100 nm with proper selection of the composition of the solution and the parameters of the molding process.

В настоящее время среди перспективных технологий производства новых видов текстильных материалов в литературных источниках все чаще упоминается способ электроформования нановолокон и создания на их основе нетканых материалов или нановолокнистых покрытий [1 – 4].

Текстильные материалы с нановолокнистыми покрытиями, получаемые методом электроформования из растворов полимеров, находят широ-

кое применение в различных отраслях промышленности. Материалы из волокон субмикронного диаметра используются для высокоэффективной фильтрации высокодисперсных аэрозолей в системах очистки газовоздушных выбросов и средствах защиты органов дыхания, аналитических фильтрах для контроля уровня загрязненности воздуха. Полученные методом электроформования слои из нановолокон включаются в композиционные текстильные материалы но-

вого поколения для обеспечения регулируемой водо- и паропроницаемости, антимикробных и антивирусных барьерных свойств. Производство нановолокнистых материалов из биосовместимых и биodeградируемых полимеров открывает широкие перспективы для их использования в медицинских приложениях при создании перевязочных средств, заменителей тканей, систем контролируемой доставки лекарственных средств и др. Ценные и полезные свойства нановолокнистые покрытия приобретают при наполнении их частицами различных веществ. Такие волокна малоусадочны, имеют пониженную горючесть, повышенную прочность на разрыв и истирание, в зависимости от природы вводимых наночастиц могут приобретать другие защитные свойства, требующиеся человеку: фотокаталитическую активность, УФ-защиту, антимикробные свойства; электропроводность, грязеотталкивающие свойства, фотоокислительную способность в различных химических и биологических условиях.

Целью данной работы являлось определение зависимости физико-химических свойств раствора полиамида-6, оказывающих наибольшее влияние на эффективность процесса электроформования, от его состава.

Известно, что свойства полимерного раствора играют существенную роль в процессе волокнообразования. Состав раствора необходимо оптимизировать для каждого конкретного вида применяемого полимера. Для получения качественного нановолокнистого покрытия к используемым растворам полимеров, а также непосредственно к растворителям предъявляется ряд специфических требований.

Из литературных данных [1, 2] известно, что основными параметрами электроформования, обеспечивающими стабильность процесса и образование бездефектных волокон, являются вязкость, электропроводность и поверхностное натяжение растворов, значения которых, согласно теоретическим предпосылкам, должны находиться в определенных интервалах значений.

Как правило, поверхностное натяжение раствора данного полимера незначительно отличается от поверхностного натяжения растворителя. Чем ниже коэффициент поверхностного натяжения прядильного раствора, тем устойчи-

вее жидкая струя. В литературе отмечается, что приемлемой с этой точки зрения считается величина коэффициента поверхностного натяжения 0,05 Н/м.

Другим важнейшим свойством прядильного раствора является его динамическая вязкость. На первой стадии процесса электроформования с точки зрения его энергетики высокая вязкость выступает как нежелательный фактор, увеличивающий потери энергии на преодоление внутреннего трения в жидкой струе, однако со всех других позиций – это не только положительный, но в ряде случаев существенный и даже решающий фактор для достижения желаемого результата. Во-первых, увеличенной вязкости соответствует более высокая концентрация полимера и, следовательно, большая весовая производительность процесса. Во-вторых, вязкость гасит капиллярные волны, разрушающие жидкую струю, и повышает ее устойчивость. И, наконец, в-третьих, через молекулярную массу и структуру полимера вязкость прядильного раствора связана с его реологическими и прочностными свойствами, и способностью противостоять деформационным нагрузкам и кавитации. Динамическая вязкость раствора при нормальных условиях должна находиться в диапазоне от 60 до 7000 мПа·с (чаще всего – от 100 до 3000 мПа·с).

Рекомендуемый диапазон электрической проводимости растворов – от 0,01 мСм/см до 10 мСм/см. Чем быстрее или интенсивнее требуется проводить деформацию, тем выше должна быть электропроводность прядильного раствора. При увеличении электропроводности раствора уменьшается диаметр нановолокон.

Также при разработке состава раствора необходимо стремиться к максимальной стабильности свойств в течение длительного времени для обеспечения постоянства характеристик нановолокнистых покрытий. В течение времени вязкость раствора может меняться, а также может происходить структурирование полимерных цепочек, деградация полимера или разделение фаз.

В качестве волокнообразующего полимера при проведении исследований было принято решение использовать полиамид-6. Исследованы два варианта гранулята, физико-химические показатели которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические показатели гранулята полиамида-6

Наименование показателя гранулята полиамида-6	Значение показателя	
	Вариант 1. Гранулят для производства композиционных материалов, нити ВCF (низковязкий)	Вариант 2. Гранулят для производства нити технического назначения (высоковязкий)
Размер гранул $l \times d$, мм	(1,9 x 2,5) ±0,2	(1,9 x 2,5) ±0,2
Относительная вязкость в 96 % H_2SO_4 , отн. ед. (номинальное значение)	2,40-2,80	3,20-3,50
Массовая доля воды, не более, %	0,05	0,05
Массовая доля экстрагируемых веществ, не более, %	0,55	0,50
Молярная концентрация аминогрупп NH_2 , ммоль/кг	для η 2,40-2,60 – (40-50) для η 2,60-2,80 – (35-45)	32-40

Выбор растворителя в первую очередь зависит от вида растворяемого полимера. Температура кипения растворителя должна находиться в диапазоне от 80 до 200 °С. Давление паров жидкости при нормальном давлении повышается с увеличением температуры кипения.

Давление пара растворителя должно быть таким, чтобы растворитель испарялся достаточно быстро, чтобы обеспечить отверждение волокон, пока они не достигнут коллектора, но не слишком быстро, чтобы позволить максимальное вытягивание волокон вплоть до нанометрового размера, пока они не отвердеют. Давление насыщенных паров растворителя должно находиться в диапазоне 0,35 – 10 кПа при температуре 20 °С. Растворители с более низким давлением паров не рекомендуется использовать в связи с тем, что их медленное испарение может способствовать образованию дефектов в нановолокнистом слое. С другой стороны, повышенная летучесть растворителя не обеспечит формирование волокон с поверхности жидкости.

При проведении исследований в качестве растворителя использовалась муравьиная кислота. Данные, приведенные в таблице 2, под-

тверждают, что выбранный растворитель удовлетворяет всем приведенным выше требованиям.

Известно, что возможный диапазон концентрации полимера в растворе для формирования нановолокнистого покрытия составляет от 3 до 20 % [1, 2]. При этом свойства раствора в значительной степени зависят от выбранной концентрации полимера.

В результате предварительных экспериментальных исследований установлен диапазон варьирования концентрации полиамида в муравьиной кислоте: концентрация низковязкого полиамида-6 (вариант 1) изменялась в диапазоне от 5 до 15 %, а концентрация высоковязкого полиамида-6 (вариант 2) – в диапазоне от 2,5 до 12 %. Определение свойств растворов осуществлялось согласно стандартным методикам.

Для определения зависимости поверхностного натяжения от концентрации применялся стагмометрический метод, который основан на определении веса массы капли, отрывающейся под действием силы тяжести от плоской поверхности торцевого среза капилляра. На рисунке 1 представлена графическая зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора

Таблица 2 – Свойства муравьиной кислоты

Наименование показателя	Значение показателя
Плотность, г/см ³	1,22
Температура кипения, °С	101
Давление насыщенного пара при нормальных условиях, кПа (атм.)	5,3 (0,053)
Коэффициент поверхностного натяжения, Н/м при температуре:	
15 °С	$3,813 \times 10^{-2}$
20 °С	$3,758 \times 10^{-2}$
30 °С	$3,648 \times 10^{-2}$
Относительная диэлектрическая проницаемость	57

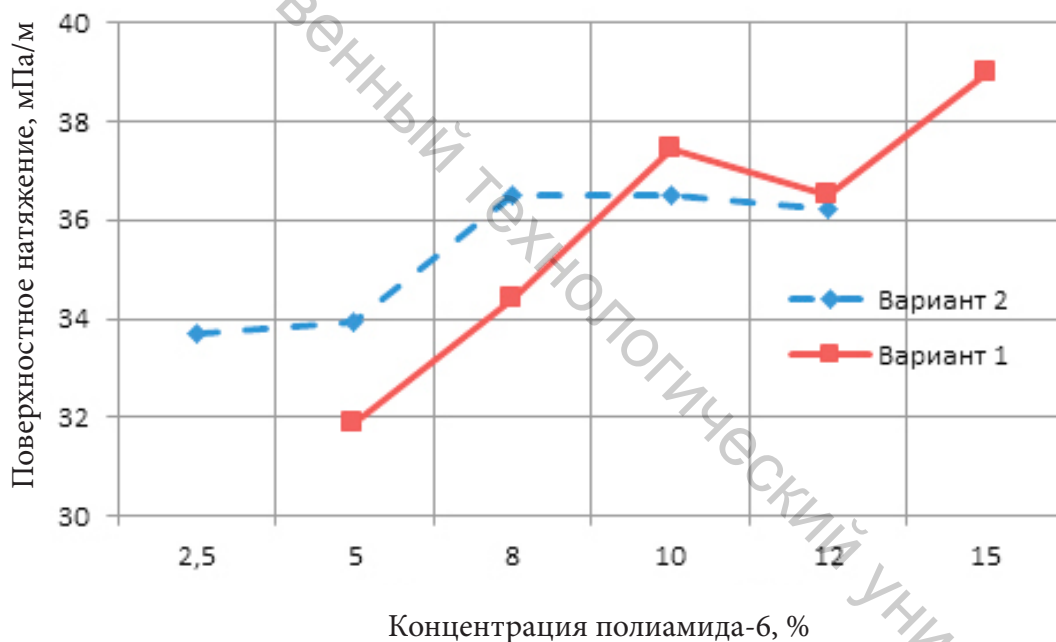


Рисунок 1 – Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации полиамида-6

полиамида.

Анализируя полученные зависимости, можно отметить, что с увеличением концентрации полиамида-6 поверхностное натяжение волокнообразующего полимера возрастает. При этом значение данного показателя несущественно

отличается от коэффициента поверхностного натяжения муравьиной кислоты при нормальных условиях $3,758 \times 10^{-2}$ Н/м и не превышает предельно рекомендуемого значения, составляющего 5×10^{-2} Н/м.

Как известно, растворы полимеров отлича-

ются высокой вязкостью, обусловленной силами сцепления между молекулами жидкости (внутренним трением). С повышением концентрации вязкость растворов полимеров резко возрастает, так как растворенные частицы способны образовывать более сложные структуры.

Концентрированные полимерные растворы представляют собой пространственную флуктуационную сетку, образованную ассоциатами макромолекул. Резкое возрастание вязкости при концентрации полиамида выше 10 % связано с образованием устойчивой непрерывной в объеме флуктуационной сетки, образованной из молекулярных клубков или их ассоциатов. В результате этого изменяются реологические характеристики раствора, что приводит к возрастанию устойчивости к деформационным нагрузкам под действием физических полей и в частности к образованию непрерывных жидких струй в процессах электроформования. Поэтому для электроформования следует использовать растворы с высокой концентрацией, так как это гарантирует проведение электроформования (а не электрораспыления без получения волокон) и его стабильность. Таким образом, общий принцип при выборе концентрации состоит в определении максимально возможной концентрации полимерного раствора без ущерба для стабильности процесса электроформования.

Метод определения вязкости, применяемый при проведении исследований, основан на измерении времени вытекания определенного объема жидкости через капилляр, радиус и дли-

на которого известны.

Для определения вязкости растворов при проведении исследований использовался капиллярный вискозиметр Оствальда. В таблице 3 приведены результаты экспериментальных исследований растворов двух вариантов полиамида-6 в муравьиной кислоте.

На основании данных, приведенных в таблице 3, были проведены расчеты кинематической и динамической вязкости растворов, результаты которых представлены на рисунках 2 и 3.

Из полученных экспериментальных зависимостей вязкости растворов полиамида в муравьиной кислоте видно, что концентрационный диапазон резкого увеличения вязкости составляет 10 – 15 %.

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

- с увеличением содержания в растворе полиамида-6 происходит существенное повышение как его кинематической, так и динамической вязкости;
- использование высоковязкого гранулята (вариант 2) позволяет получить растворы с той же вязкостью, как и в случае применения низковязкого гранулята (вариант 1), но при пониженном содержании полиамида-6;
- если в качестве нижней границы допустимого диапазона динамической вязкости принять 100 мПа·с, можно рекомендовать при приготовлении раствора добавлять не менее 12 % низковязкого гранулята или не менее 10 % высоковязкого гранулята. При этом более вы-

Таблица 3 – Результаты экспериментальных исследований по оценке вязкости раствора полиамида-6

Вид гранулята	Исследуемый показатель	Значение показателя при следующих концентрациях полиамида-6					
		2,5 %	5 %	8 %	10 %	12 %	15 %
Низковязкий полиамид-6 (вариант 1)	Время истечения раствора, с	-	141,0	319,3	457,7	1008,7	2030,0
	Плотность раствора (г/см ³)	-	1,1013	1,1494	1,1754	1,125	1,1126
Высоковязкий полиамид-6 (вариант 2)	Время истечения раствора, с	86,7	280,0	488,7	1059,3	1980,7	-
	Плотность раствора (г/см ³)	1,2023	1,1723	1,2194	1,1456	1,116	-

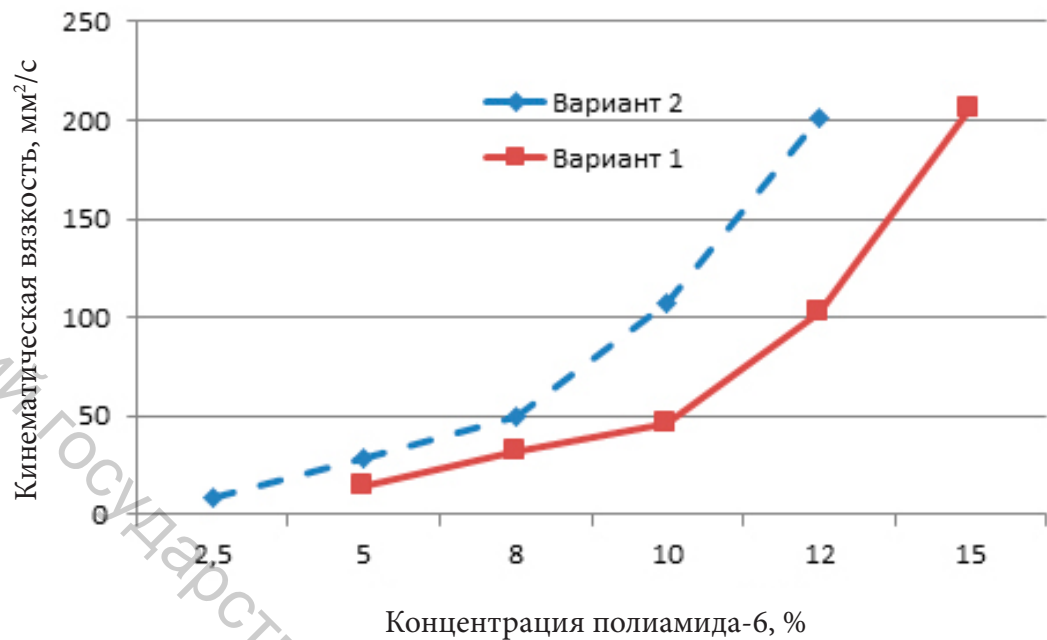


Рисунок 2 – Влияние содержания полиамида-6 на кинематическую вязкость раствора

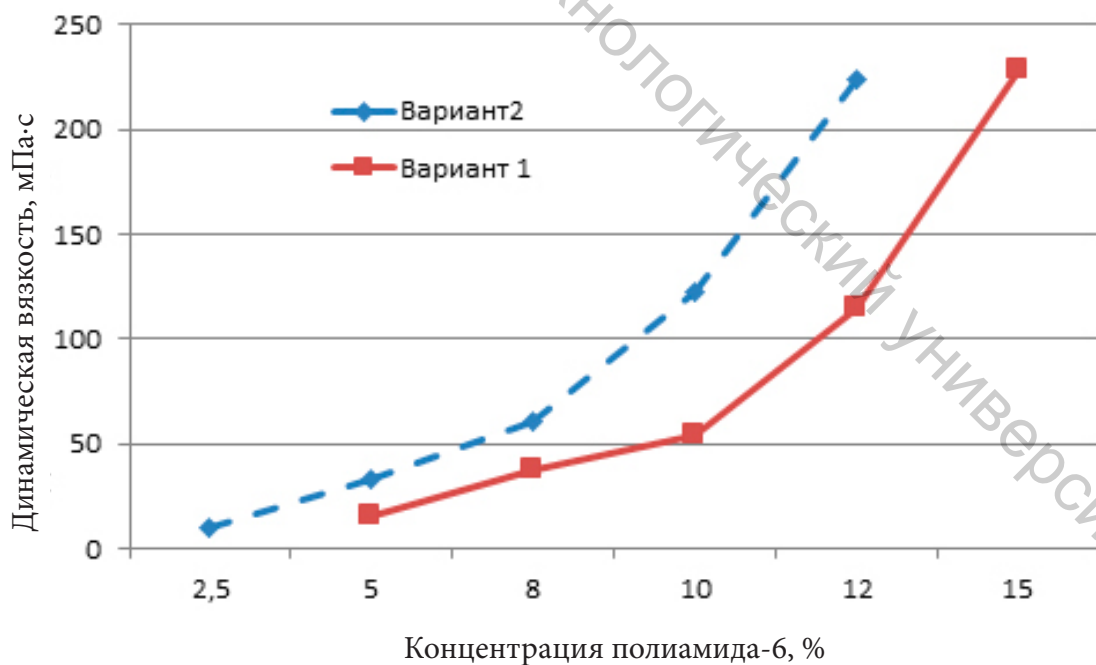


Рисунок 3 – Влияние содержания полиамида-6 на динамическую вязкость раствора

сокая концентрация полимера является предпочтительной, так как способствует повышению производительности установки и обеспечивает более стабильное формирование нановолокнистого слоя.

Для определения электрической проводимости использовался Кондуктометр HI 9033.

Результаты измерений электрической проводимости полученных растворов приведены на рисунке 4.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что с увеличением содержания полимера в растворе его электрическая проводимость повышается. При этом на вид установленной зависимости не оказывает влияние вязкость исходного полимера, так как в диапазоне от 5 до 12 % графики на рисунке 4 практически совпадают. С увеличением концентрации полимера ее влияние на электрическую проводимость существенно снижается. Необходимо обратить внимание на то, что все исследуемые варианты растворов соответствуют установленным требованиям по электрической проводимости (от 0,1 до 10 мСм/см).

Таким образом, в результате анализа комплекса свойств полученных растворов установлено, что с ростом концентрации полиамида в 85%-ной муравьиной кислоте происходит увеличение вязкости, электропроводности и поверхностного натяжения. В исследуемом диапазоне концентраций показатели свойств соответствуют требованиям для электроформования волокон.

В лаборатории Каунасского технологического университета на установке NSLAB (Elmarco, Чехия) осуществлялось нанесение покрытия на неподвижный полипропиленовый нетканый материал с поверхностной плотностью 21,5 г/м² при следующих режимах:

- вид используемого электрода – зубчатый валик,
- расстояние от конца валика до осадительного электрода – 130 мм;
- напряжение – 70 кВ;
- сила тока – 30-40 мА при использовании низковязкого полиамида, 25–35 мА при использовании высоковязкого полиамида,
- время нанесения – 2 мин.

Оценка технологичности растворов осуще-

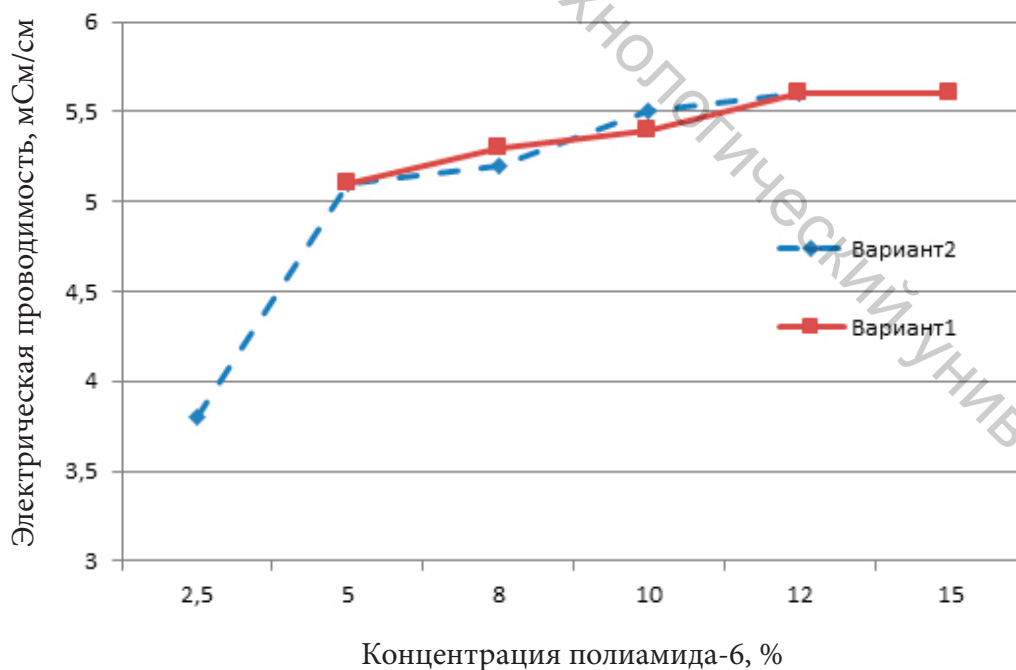


Рисунок 4 – Влияние концентрации полиамида-6 на электрическую проводимость раствора

ствлялась на основании анализа изображений нановолокнистого покрытия, полученных с использованием электронного сканирующего микроскопа (рисунок 5).

при определенных параметрах раствора и процесса формования не превышает 100 нм.

В то же время установлено, что в получаемом нановолокнистом слое заметны застывшие

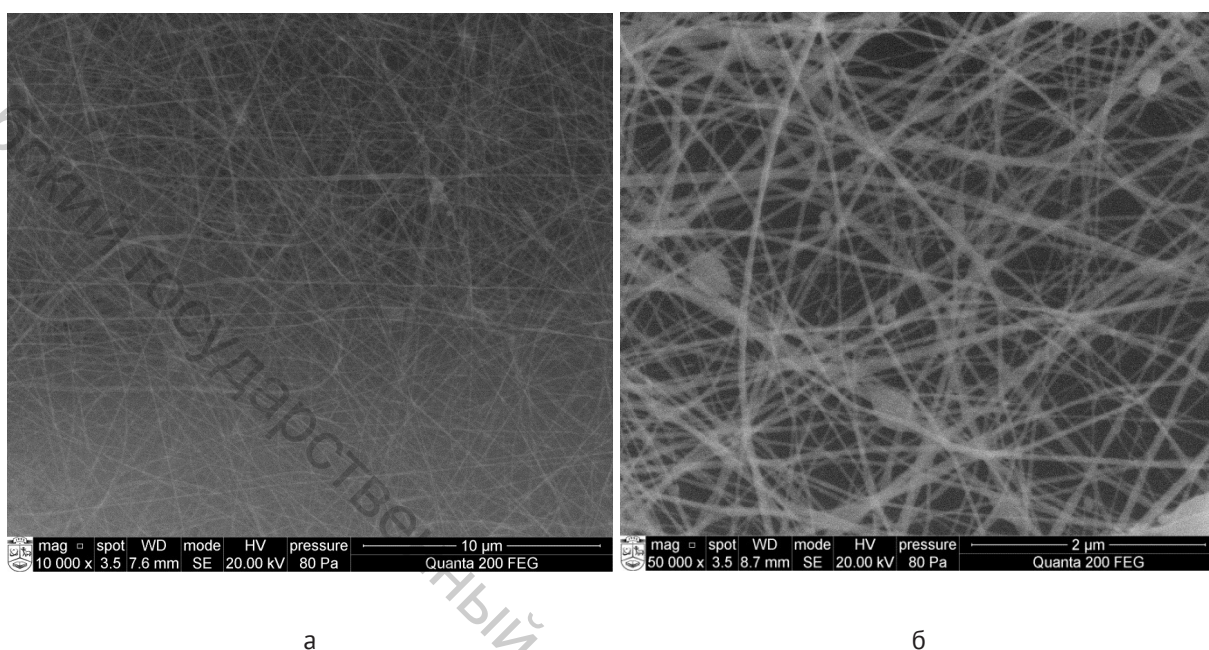


Рисунок 5 – Изображения нановолокнистых покрытий, полученных на установке NSLAB:
 а – с применением высоковязкого полиамида-6 (концентрация 15 %);
 б – с применением низковязкого полиамида-6 (концентрация 15 %)

В ходе проведенных измерений определены параметры нановолокон, формируемых на установке NSLAB при одинаковой концентрации полиамида-6 в растворе:

- при использовании низковязкого полиамида:
 - средняя толщина волокна – 56,3 нм;
 - коэффициент вариации толщины волокна – 22 %;
- при использовании высоковязкого полиамида,
 - средняя толщина волокна – 105,4 нм;
 - коэффициент вариации толщины волокна – 23,6 %.

Результаты измерений подтверждают, что исследуемый способ электроформования позволяет получить из предложенных вариантов растворов наноразмерные волокна, так как их толщина

капли полимера, что является нежелательным явлением. В связи с этим на следующих этапах работы необходимо провести исследования по оптимизации работы установок для нанесения нановолокнистого покрытия с целью предотвращения возникновения выявленных дефектов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Матвеев, А.Т., Афанасов, И.М. (2010), *Получение нановолокон методом электроформования*, Москва, Московский гос. ун-т им. М.В.Ломоносова, 83 с.
2. Филатов, Ю.Н. (1997), *Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ- процесс)*, Москва, ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 231 с.
3. Elmarco [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nano-volokna.ru/>. – Дата доступа: 20.01.2016.
4. Алексеев, И.С., Степин, С.Г., Дорошенко, И.А. (2013), Синтез нити с бактерицидными свойствами из полимерных наноразмерных волокон, *Вестник ВГТУ*, 2013, № 25, С. 78-81.

REFERENCES

1. Matveev, A.T., Afanasov, I.M. (2010), *Poluchenie nanovolokon metodom jeleketroformovanija*, [Obtaining nanofibres by electrospinning method], Moscow, Lomonosov Moscow State University, 83 p.
2. Filatov, Ju.N. (1997), *Jeleketroformovanie voloknistyh materialov (JeFV- process)*, [Electrofibrinous materials (EFV- process)], Moscow, GNC RF NIFHI im. L. Ja. Karpova, 231 p.
3. Elmarco [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.nano-volokna.ru/>. – Access date: 20.01.2016.
4. Alekseev, I.S., Stepin, S.G., Doroshenko, I.A. (2013), Synthesis of thread with antibacterial properties of nanoscale polymer fibers [Sintez niti s baktericidnymi svojstvami iz polimernyh nanorazmernih volokon], *Vestnik VGTU – Vestnik of VSTU*, 2013, № 25, pp. 78-81.

Статья поступила в редакцию 14. 03. 2016 г.