

Получение волокнистых материалов из растворов интерполимерных комплексов

М. В. Рылкова, Е. С. Бокова, Г. М. Коваленко

Показана принципиальная возможность использования интерполимерных комплексов (ИПК) в качестве прядильных растворов для переработки методом электроформования. Установлена рецептура формовочного состава, обеспечивающая хорошую волокнообразующую способность.

Ключевые слова: электроформование, интерполимерные комплексы, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота.

Shown that interpolymer complexes can use as spinning solution for processing by electrospinning. The parameters of the obtaining stable fibers was identified.

Key words: electrospinning, interpolymer complex, polyvinyl alcohol, polyacrylic acid.

Введение

Электроформование — процесс получения волокон малого диаметра из растворов или расплавов полимеров под действием высокого напряжения электрического поля. Благодаря своей относительно низкой стоимости, малому количеству необходимого сырья, простоте обслуживания и изготовления ультратонких волокон, электроформование является популярной технологией сегодняшнего дня. Наноматериалы, полученные этим методом, обладают высокой пористостью, превосходными механическими свойствами и широко используются в качестве фильтрационных материалов, датчиков и анализаторов [1].

В последнее время особое внимание уделяется применению нановолокон в биомедицине и косметологии для создания систем доставки лекарств, искусственных органов, перевязочных материалов [2]. Одной из главных задач в рамках этого направления является разработка экологически чистых и безопасных для человеческого организма прядильных составов.

Возможным вариантом совершенствования технологии электроформования представляется использование в качестве прядильных растворов

смесевых композиций водорастворимых полимеров, а также ИПК на их основе. Особенно интересны для этих целей полимер-полимерные комплексы, стабилизированные кооперативной системой водородных связей, на основе полиакриловой кислоты (ПАК) и неионогенных полимеров (поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленоксид, производные целлюлозы и др.). Именно эти представители огромного семейства ИПК в условиях относительной влажности окружающей среды, соответствующей комфортной эксплуатации готовых изделий, проявляют эластомерные свойства и обладают сверхвысокими сорбционными и “транспортными” свойствами по отношению к парам воды.

Цель работы — получение ультратонких волокон методом электроформования из растворов ИПК.

Методика эксперимента

Комплексообразующими полимерами служили ПАК (ТУ 6-02-137-91, молекулярная масса $M_M = 250\,000$, ФГУП “НИИ химии и технологии полимеров им. ак. В. А. Каргина с опытным заводом” г. Дзержинск) и ПВС (марки BF-17, $M_M = 78\,000$, степень гидролиза 99%, фирмы “Chang Chun Petrochemical CO., LTD”, Тайвань).

Ранее проведенные исследования [3] доказали, что растворы ПАК, ПВС и их смеси пригодны для переработки методом электроформования, поэтому в работе оценивали возможность использования растворов ИПК в качестве прядильных составов.

Растворы полимер-полимерных комплексов готовили путем смешения 1%-го раствора ПАК и 10%-го раствора ПВС с последующим подкислением их 2 Н соляной кислотой. Комплексообразование сопровождается сильной гидрофобизацией продукта взаимодействия разнородных макромолекул вследствие экранирования гидрофильных групп, что приводит к значительному уменьшению размеров комплексных частиц [4, 5].

Взаимодействие между ПВС и ПАК происходит за счет водородных связей недиссоциированных карбоксильных групп поликислоты с атомами кислорода спирта. В результате снижается концентрация водородных ионов, что приводит к уменьшению светопропускающей способности, которую можно зафиксировать методом турбодиметрии [4]. В ходе эксперимента была исследована зависимость оптической плотности и удельной вязкости водных растворов комплексообразующих веществ при различных молярных отношениях молекулярных звеньев ПАК и ПВС (n), выраженных в моль/л [6]. Так как поликомплексы, стабилизированные водородными связями, предпочтительно образуются в кислых средах [7], значение pH системы составило 1,5. Турбодиметрическое титрование проводили с помощью фотоэлектроколориметра "KF-77" при длине волны 340 нм с точностью измерения $\pm 0,1$. Вязкость растворов определяли на вискозиметре Уббелюде с временем истечения воды 87,2 с, точность измерения составляла $\pm 0,005$ г/дл. Результаты турбодиметрического титрования представлены на рис. 1.

Очевидно, что на кривой 1 (рис. 1) имеется характерный максимум, положение которого совпадает с минимумом на кривой 2. Увеличение оптической плотности и резко выраженное падение вязкости свидетельствуют о взаимодействии комплексообразующих веществ, которое сопровождается понижением плотности заряда на цепях поликислоты из-за экранирования гидрофильных карбоксильных групп и приводит к нарастанию гидрофобности системы. Этот процесс сопровождается сжатием и уменьшением размеров клубков макромолекул поликислоты, что приводит к образованию ИПК [3].

Нетканые волокнистые материалы были получены в лаборатории фильтрующих материалов Научно-исследовательского физико-химического института имени Л. Я. Карпова на установке

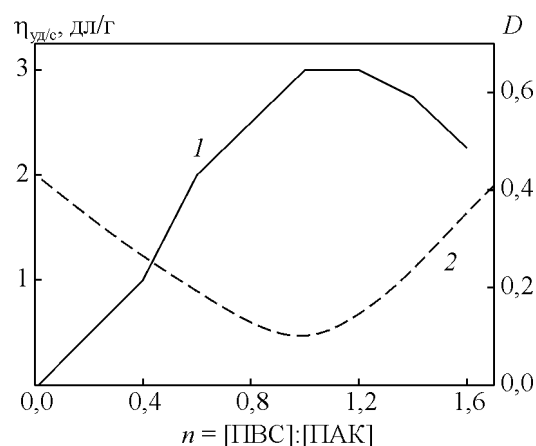


Рис. 1. Кривые турбодиметрического (1) и вискозиметрического (2) титрования раствора ПАК раствором ПВС при pH системы 1,5.

Nanospider™ (Elmarco, Чехия). Формование волокон осуществляли с поверхности электрода в виде цилиндра, частично погруженного в прядильный состав. При вращении цилиндра из раствора выносятся тонкий слой полимера, из которого вытягивались струи, преобразующиеся в электрическом поле в нановолокна (рис. 2). Затем они захватывались полосой несущего текстиля, формируя тонкий непрерывный слой. Параметры электроформования составили: напряжение — 44 кВ, расстояние между электродами — 18 см, скорость вращения электрода — 6 об/мин, скорость движения подложки — 0,13 м/мин.

При использовании ИПК, полученного из системы ПАК – ПВС, в качестве формовочного состава, процесс электроформования волокна постепенно вытеснялся процессом электрогидродинамического распыления жидкости. Волокнистая сетка имела дефекты в виде высохших капель и веретенообразных утолщений на волокнах (рис. 3). По-видимому, хоро-



Рис. 2. Электроформование с поверхности электрода [8].

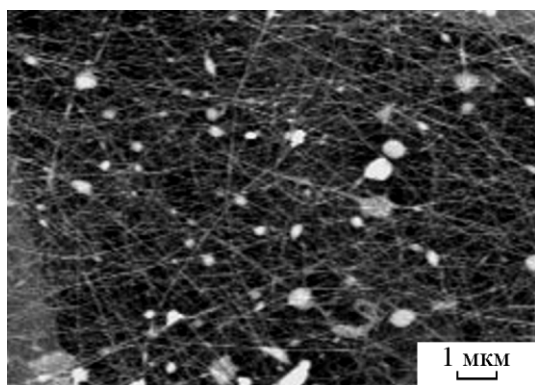


Рис. 3. Волокнистая структура, полученная в результате приложения электрического поля к раствору ИПК ПАК – ПВС.

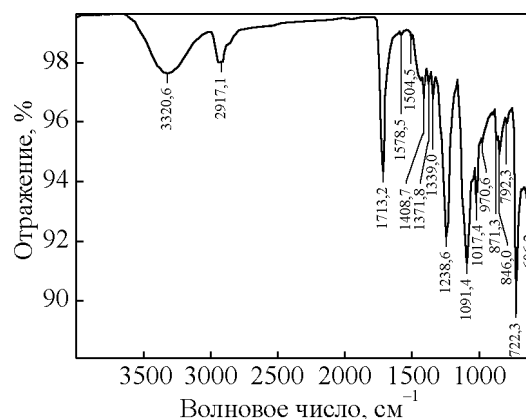


Рис. 5. Спектр НПВО волокнистого материала, полученного из ИПК ПАК – ПВС.

шей волокнообразующей способности не удалось добиться ввиду сравнительно низкого значения вязкости полимерного раствора (0,05 Па·с).

Из литературных данных [9] известно, что для формирования стабильных волокон, вязкость растворов должна лежать в интервале значений от 0,05 до 1 Па·с, поэтому ИПК загущали 10%-м раствором ПВС (вязкость системы составила 0,4 Па·с) и провели электростатическое формирование. Параметры получения волокон по сравнению с предыдущим экспериментом не меняли. Структура материала представлена на рис. 4.

Результаты

Данные спектроскопии метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), основанного на эффекте полного внутреннего отражения от границы раздела между НПВО-элементом с высоким показателем преломления и исследуемым объектом с меньшим показателем преломления [10]

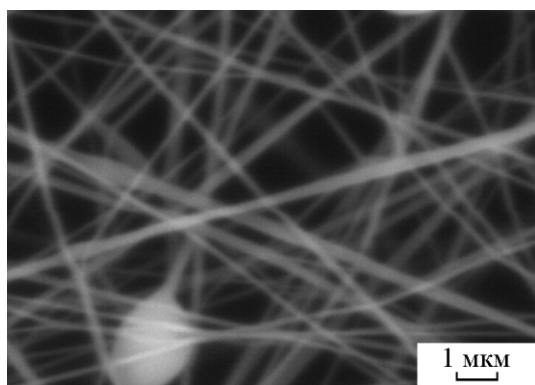


Рис. 4. Микроструктура материала, полученного из ИПК 10%ПВС:1%ПАК. Диаметр волокон 200 – 400 нм.

подтвердили, что происходит формирование нетканого материала на основе ИПК, а не механическая смесь исходных полимеров. Измерения проводили на приборе “Nicolet 6700” (США) в диапазоне от 500 до 4000 см^{-1} . Полученные результаты представлены на рис. 5.

Взаимодействия между ПАК и ПВС по данным спектроскопии приводят к образованию новых интерполимерных соединений. На спектре гидроксильные группы дают широкую полосу поглощения 3100 – 3400 см^{-1} . Валентным колебаниям ОН-групп, связанных водородной связью, соответствует пик 3321 см^{-1} . В области 1800 – 1600 см^{-1} , соответствующей полосе поглощения валентных колебаний карбоксильных групп, образование водородной связи смещает полосу поглощения в диапазон частот 1720 – 1706 см^{-1} .

Одним из перспективных направлений использования нановолокнистых материалов, полученных из растворов ИПК, является применение их в качестве составляющего элемента многослойных композиционных текстильных материалов нового поколения — синтетических кож, а также изделий санитарно-гигиенического назначения для обеспечения регулируемой водо- и паропроницаемости.

Показатели гигиенических свойств определяют возможность использования материала в контакте с человеческим организмом. Оценку гигиенических свойств проводили согласно ГОСТ 22900–78 и ГОСТ 8971–78, сорбционную емкость по отношению к парам воды определяли весовым методом при разных значениях относительной влажности. Паропроницаемость материала составила 6,94 $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$, гигроскопичность — 8,5%, влагоотдача — 5,4%, сорбционная емкость — 0,3 – 0,4 г/г. Высокая паропроницаемость свидетельствует об открытопористой

структуре материала, а показатели гигроскопичности и сорбционной емкости указывают на значительную гидрофильность образцов.

Материал на базе ИПК ПВС – ПАК обладает удовлетворительными показателями физико-механических свойств, измеренных по методике согласно ГОСТ 15902.3–79. Предел прочности при растяжении составляет 0,56 МПа, относительное удлинение — 20%.

Достоинствами нетканых полотен, полученных из растворов ИПК, являются высокая воздухо- и паропроницаемость. Это может способствовать улучшению показателей гигиенических свойств современных синтетических материалов и, прежде всего, их сорбционной активности по отношению к парам воды.

Выводы

Впервые показана принципиальная возможность использования ИПК в качестве прядильных растворов для переработки методом электроформования. Установлена рецептура формовочного состава, обеспечивающая формирование стабильных волокон диаметром 200–400 нм и нетканых материалов на их основе.

Литература

1. Ping Lu, Bin Ding. Applications of electrospun fibers. Recent Patents on Nanotechnology, 2008, no. 2, p. 169 – 182.

2. Kumbar S.G., Nukavarapu S.P., James R., Hogana M.V., Laurencin C.T. Recent patents on electrospun biomedical nanostructures: An overview. Recent Patents on Biomedical Engineering 2008, №1, p. 68 – 78.
3. Рылкова М.В., Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Филатов И.Ю. Использование водорастворимых полимеров для переработки методом электроформования. Химические волокна, 2012, № 3, с. 8 – 11.
4. Хорошилова Ю.А., Бокова Е.С. Андрианова Г.П. Интерполимерные комплексы и их использование в полимерных композициях. Аспирант и соискатель, 2001, № 2, с. 103 – 104.
5. Бектуров Е.А., Бимендина Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977, 264 с.
6. Каргина О. В., Праздничная О. В., Юргенс И. Д., Бадина Е. Ю. Трёхкомпонентные интерполимерные комплексы с одноосновными низкомолекулярными посредниками. Высокомолекул. соед. А, 1997, т. 39, № 1, с. 22 – 25.
7. Кабанов В.А., Паписов И.М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах. Высокомолекул. соед. А, 1979, т. 21, с. 243 – 281.
8. <http://www.elmarco.com>.
9. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: Нефть и газ, 1997, 297 с.
10. Герасимов В. В., Князев Б. А. Особенности спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения в терагерцовом диапазоне. Вестник НГУ. Серия: Физика, 2008, т. 3, № 4, с. 97 – 112.

Статья поступила в редакцию 16.01.2013 г.

Рылкова Марина Валерьевна — ФГБОУ ВПО “Московский государственный университет дизайна и технологии” (г. Москва), аспирант. Специалист в области волокнисто-пористых композиционных материалов. E-mail: rylkovatarina@yandex.ru.

Бокова Елена Сергеевна — ФГБОУ ВПО “Московский государственный университет дизайна и технологии” (г. Москва), доктор технических наук, профессор. Специалист в области волокнисто-пористых композиционных материалов. E-mail: esbokova@ya.ru.

Коваленко Григорий Михайлович — ФГБОУ ВПО “Московский государственный университет дизайна и технологии” (г. Москва), кандидат технических наук, преподаватель кафедры. Специалист в области волокнисто-пористых композиционных материалов. E-mail: gregoryi84@mail.ru.