

**НЕТКАНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ**

**NONWOVEN MEMBRANE MATERIALS OBTAINED BY ELECTROSPINNING FROM
MODIFIED POLYURETHANES SOLUTIONS**

В.В.Миронцева, Г.М. Коваленко, Е.С. Бокова, К.С. Стежка
V.V. Mirontseva, G.M. Kovalenko, E.S. Bokova, K.S. Stezhka

Российский государственный университет имени А.Н.Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство) (Москва)
The Kosygin State University of Russia (Moscow)

E-mail: vasilisa.mirontseva@mail.ru, gregoryi84@mail.ru, esbokova@yandex.ru,
kseniya.stezhka.93@mail.ru

В работе изучена возможность получения волокон и нетканых материалов из модифицированных растворов полиэфируретанов методом электроформования. Исследованы метастабильные растворы полиэфируретана в диметилформамиде, содержащие различные модифицирующие добавки: полиакриловую кислоту (до 50%), поливиниловый спирт (до 25%) и их смесевые композиции в соотношении 1:1. Выявлены технологические режимы процесса электропрядения модифицированных растворов полиэфируретанов с целью получения нановолокон и нетканых полотен на их основе.

Ключевые слова: полиэфируретаны; электроформование волокон; нетканые материалы; мембранные материалы; гигиенические свойства

The possibility of obtaining fibers and nonwoven materials from modified solutions of polyurethanes by the method of electrospinning is studied in this work. Metastable solutions of polyurethane in dimethylformamide containing various modifying additives were studied: polyacrylic acid (up to 50%), polyvinyl alcohol (up to 25%) and their mixture compositions in the ratio 1: 1. The technological regimes of the electrospinning process of modified solutions of polyester-urethanes have been revealed in order to produce nanofibers and non-woven fabrics based on them.

Key words: polyurethanes; electroforming of fibers, nonwoven materials; membrane materials; hygienic properties

Одной из перспективных технологий настоящего времени является метод электроформования, позволяющий получать «умные» материалы («smart materials») с заданным комплексом свойств, широко применяемые в различных отраслях жизнедеятельности человека [1]. Использование различных способов электропрядения, таких как электрокапиллярный, электроцентробежный и бесфильтерный (NanospiderTM), позволяет получать нетканые материалы из волокон микро- и наноразмерного ряда со сверхразвитой удельной поверхностью и высокими показателями гигиенических свойств. Однако, такие нетканые полотна не отвечают ряду требований по показателям физико-механических свойств (стираемость, прочность при растяжении и разрыве и т.д.), предъявляемых к материалам, применяемым при конструировании одежды и обуви.

Вполне логичным решением данной проблемы является использование материала, состоящего из нескольких слоев различной структуры, каждый из которых несет определенную функцию, вносит вклад в конечные свойства готового изделия, где нетканые матрицы, полученные методом электроформования, могут выступать в качестве дышащих мембран. В целом такие комбинированные материалы называют «мембранным пакетом».

Широко известными производителями продукции, созданной с применением мембранных пакетов, являются такие марки, как Gore-Tex (США), Polartec Neoshell (США), eVent (Япония), Pertex (Великобритания, Япония), Columbia (США), Termit (РФ).

«Мембранный пакет» Gore-Tex представляет собой многослойный материал, первым слоем которого является трикотажная или тканевая подложка, обладающая высокими органолептическими характеристиками по отношению к телу человека. Затем может быть использован слой утеплителя, в том случае, если он нужен, например, в одежде и обуви для зимних видов спорта. Следующим слоем является очень тонкая (около 0,01 мм) микропористая пленочная мембрана из полиэтилентерефталата (1.4 млрд пор на см²), отвечающая за паропроницаемость комбинированного материала, что позволяет излишнему количеству влаги выходить наружу, обеспечивая отвод испаряющегося с поверхности тела пота. При этом мембрана не позволяет воде из внешней среды проникать через материал. Мембрана размещается между подложкой и внешним слоем изделия, завершающим конструкцию пакета и обеспечивающим готовому материалу прочность, износостойкость и ветронепроницаемость для поддержания комфортного микроклимата [3].

Серьезную конкуренцию вышеописанному материалу составляет Neoshell - водонепроницаемый дышащий материал от компании Polartec, созданный на основе полиуретановой нетканой мембраны с субмикронным размером волокон. Вода не проникает через мембранный материал, но такая структура мембраны обеспечивает высокие значения паропроницаемости. Мембрана ламинируется слоями ткани с обеих сторон. Внутренний слой ткани максимально легкий и воздухопроницаемый. Внешний слой изготавливается из эластичной прочной ткани, обеспечивающей высокие показатели физико-механических свойств готового изделия. Такая конструкция так же обеспечивает однонаправленный воздухообмен, выводя наружу водяной пар и воздух, и одновременно полностью защищая от внешней влаги. Однако, за счет применения не пленочной, а волокнистой мембраны, вышеуказанные свойства достигаются при существенно меньшем весе материала по сравнению с известными в настоящее время мембранными технологиями [4].

Исходя из вышесказанного, создание «мембранных пакетов» на основе наноструктурированных волокнисто-пористых материалов с градиентной структурой является актуальной задачей.

Целью работы – исследование рецептурно-технологических факторов процесса электроформования волокон из метастабильных растворов полиэфируретанов (ПЭУ) и изучение влияния содержания осадителей различной природы на процесс их электроформования.

Объектом исследования в работе был полиэфируретан марки Витур ТМ-1413-85 с молекулярной массой $4 \cdot 10^4$, (ООО НВП «ВЛАДИПУР», г. Владимир), растворителем ПЭУ - N,N-диметилформамид (ДМФА), в качестве модификаторов растворов использовали: полиакриловую кислоту (ПАК) с молекулярной массой $2 \cdot 10^5$ (ООО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика Каргина с опытным заводом», Россия), поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой $8,4 \cdot 10^4$ с содержанием ацетатных групп порядка 10% (фирмы «Celvol» (США), а также их смесевые композиции.

Из литературных данных известно о возможности получения нетканых волокнистых материалов методом электроформования из растворов таких полимеров как ПЭУ, ПАК, ПВС [2, 5]. В ранее проведенных работах была показана возможность получения бездефектных волокнистых материалов из ПЭУ отечественной марки Витур и были описаны рецептурно-технологические факторы процесса электроформования [6]. Показано, что оптимальной формовочной композицией является раствор ПЭУ в ДМФА с концентрацией 15% по полимеру (рис.1.).

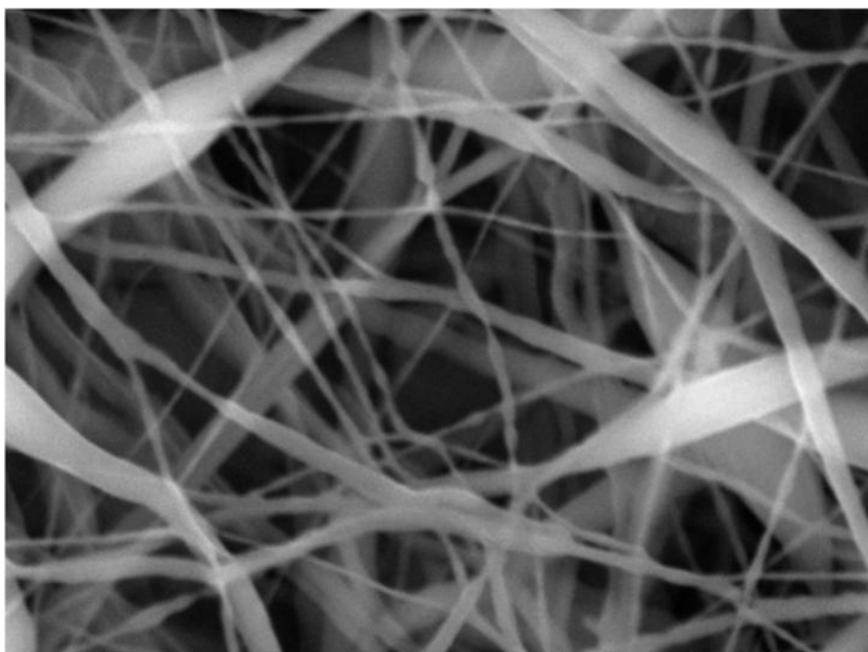


Рис. 1. Микрофотографии волокон, полученных по методу Nanospider™ из раствора ПЭУ с концентрацией 15% (увеличение в 9000 раз)

Однако, ввиду гидрофобности ПЭУ, представляло интерес получение нетканых материалов из его смесевых композиций с добавлением гидрофильных полимеров, таких как ПАК и ПВС для создания мембранных материалов с высокими показателями гигиенических свойств, для применения в конструкциях спортивной и туристической обуви и одежды.

Известно, что метастабильные растворы полимеров образуются при переходе однофазной системы (гомогенного раствора) в двухфазную, без термодинамического разделения. Перевод раствора в метастабильное состояние возможен в результате изменения температуры системы, а также путём добавления осадителя (осаждающей системы).

Для оценки устойчивости к осаждению в работе применяли турбидиметрическое титрование раствора полиэфируретана растворами ПВС и ПАК, а также смесью ПАК-ПВС в соотношении 1:1 в общем растворителе – диметилформамиде. Для нахождения областей термодинамической совместимости ПЭУ, ПАК и ПВС, а также области метастабильного состояния применяли метод построения фазовых диаграмм по точкам помутнения [7]. В результате анализа фазовых диаграмм было показано, что максимально возможная концентрация гидрофильных полимеров в растворе полиэфируретана составляет: для полиакриловой кислоты – до 75 % по массе, для поливинилового спирта – до 25%, для смеси ПАК-ПВС в соотношении 1:1 – до 25 %.

Методом электроформования по технологии Nanospider™ были получены волокна и нетканые материалы из метастабильных растворов ПЭУ. В результате исследований рецептурно-технологических факторов (таб. 1), было установлено, что процесс электропрядения идёт наиболее стабильно из композиции следующего состава: полиэфируретан – смесь (ПАК – ПВС) в соотношении 3:1. При этом, как показал анализ изображений, полученных методом электронно-сканирующей микроскопии, в структуре материала имеет место большое количество дефектов в виде капель и «груш», не смотря на в целом на устойчивый процесс электропрядения.

Рецептурно-технологические факторы процесса электроформования модифицированного раствора полиэфируретана в диметилформамиде с концентрацией 15%.

Состав раствора	Концентрация раствора, %	Свойства растворов			Характер процесса электроформования	Средний диаметр волокон, нм
		Динамическая вязкость, Па·с	Электропроводность, См/м	Поверхностное натяжение, Н/м·10 ⁻³		
ПЭУ: (ПАК-ПВС)=3:1	15	0,475	0,35	50,3	устойчивое электроформование	150-300



Рис. 2. Микрофотографии волокон, полученных по методу Nanospider™ из формовочной композиции ПЭУ:(ПАК:ПВС)=3:1 (увеличение в 5000 раз)

Таким образом, в работе была изучена возможность формирования нановолокон и нетканых материалов методом электроформования из метастабильных растворов полиэфируретана, модифицированных гидрофильными добавками ПАК и ПВС. Установлено, что данная технология при соответствующей доработке может представлять практический интерес для создания составных частей «мембранных пакетов» с высокоразвитой удельной поверхностью и гидрофильностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ процесс): М.: Нефть и Газ, 1997 г. – С. 297.
2. Рылкова М.В., Бокова Е.С., Коваленко Г.М. Использование водорастворимых полимеров и интерполимерных комплексов для создания нановолокнистых материалов методом электроформования // Пластические массы. 2013. № 8. С. 58-61.
3. Электронный ресурс Gore-tex. Дата обращения 19.03.17. <http://www.gore-tex.ru/ru-ru/tekhnologii/membrana-gore-tex>
4. Электронный ресурс Baskcompany. Дата обращения 21.03.17. http://baskcompany.ru/info/news/polartec_neoshell.html.

5. Лаврентьев А.В., Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Щуров П.М. Электроформование волокнистых материалов из модифицированных растворов полиэфируретанов//Химические волокна. 2012. № 3. С. 16-19.
6. Миронцева В.В., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Получение нетканых материалов из композиций на основе полиэфируретана методом электроформования // Сборник материалов межд. научно-техн. конф. «Инновации-2016». т.1. С. 200-202.
7. Бокова Е.С. Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых материалов: дис. на соиск. уч. ст. д.т.н., Москва, МГУДТ, 2007. 467 с.

УДК 677.11.08

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА И Na-МОНТМОРИЛЛОНИТА

STUDY OF SORPTION PROPERTIES OF NANOPOROUS COMPOSITES FROM FLAX FIBERS AND Na-MONTMORILLONITE

О.В. Лепилова
O.V. Lepilova

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново)
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Ivanovo)
E-mail: lov@isc-ras.ru

В работе получены новые гибридные композитные сорбенты на основе льняного волокна и Na-монтмориллонита. По результатам оценки показателей площади удельной поверхности и суммарного внутреннего объема пор выявлен неаддитивный характер развития поровой структуры формируемых систем за счет прироста мезопоровых пространств. Экспериментально установлена перспективность использования Na-монтмориллонита в качестве добавки для обеспечения повышения сорбционной емкости к красителю метиленовому голубому в 1,6 раза и до 2,2 раз к ионам меди и цинка.

Ключевые слова: льняное волокно; Na-монтмориллонит; гибридные композитные сорбенты; поровая структура; сорбционные свойства.

A new hybrid composite sorbents from flax fibre and Na-montmorillonite were obtained in this study. The evaluation rates of the square of the specific surface and the total internal pore volume showed non-additive nature of the development of the pore structure formed due to increase mezopores. The perspectivity of use the Na-montmorillonite as an additive to increase of the sorption capacity to dye methylene blue in 1.6 times and to copper and zinc ions of 2,2 times having been experimentally established.

Keywords: flax fiber; Na-montmorillonite; hybrid composite sorbents; pore structure; sorption properties.

В условиях нарастающей тенденции загрязнения окружающей среды, в том числе пресных вод стоками промышленных предприятий, актуален поиск эффективных дешевых экологически безопасных сорбентов. В настоящее время отсутствуют средства, в равной степени, удовлетворяющие современным требованиям по скорости и полноте связывания техногенных загрязнений, безопасности их последующей утилизации, а также экономичности их получения и применения. Синтетические сорбенты обладают высокими сорбционными свойствами, но вследствие высокой стоимости требуют поиска возможностей их повторного применения и специальных способов очистки, а также особых условий захоронения в связи с низкой способностью к естественной биodeградации. Природные материалы на основе органического или минерального сырья характеризуются невысокой стоимостью, что обуславливает возможность их однократного использования, но при этом уступают синтетическим материалам в широте спектра и эффективности