

УДК 677.047.625
DOI 10.47367/0021-3497_2021_6_71

**ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРОВ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**PROCESSING OF THERMOPLASTIC POLYETHERETANE SOLUTIONS
FOR PRODUCTION OF MEMBRANE MATERIALS**

Е.С. БОКОВА, Г.М. КОВАЛЕНКО, Н.В. ЕВСЮКОВА, К.Э. РАЗУМЕЕВ

E.S. BOKOVA, G.M. KOVALENKO, N.V. EVSYUKOVA, K.E. RAZUMEEV

(Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство))

(Russian State University named after A.N. Kosygin (Technologies. Design. Art))

E-mail: bokova-es@rguk.ru; kovalenko-gm@rguk.ru;
evsyukova-nv@rguk.ru; razumeev-keh@rguk.ru

В работе проведены систематические исследования по получению волокнисто-пористых полимерных композиционных материалов. Показана возможность процесса электроформования ультратонких волокон из раствора полиамида с последующей пропиткой нетканых основ растворами термопластичных полиэфируретанов. Исследован процесс формирования

пористой структуры полимерных композиционных материалов в процессе фазового разделения в среде нерастворителя, и доказано образование гетеропорозной структуры без ярко выраженного поверхностного градиентного слоя. Установлено, что полимерные композиционные материалы обладают высокой транспортной активностью по отношению к парам воды. Изучены рецептурно-технологические параметры получения нетканых полотен методом электроформования из растворов термопластичных полиэфируретанов. Реализована технология получения мембранных материалов по технологии Nanospider™. Показано, что наиболее бездефектные волокна (диаметр волокон от 200 до 350 нм) могут быть сформованы из раствора полиэфируретана с концентрацией порядка 15%. Исследованы показатели свойств полученных нетканых мембран, позволяющие прогнозировать возможность их применения в качестве составных элементов пакетных решений, путем комбинации с гидрофильными материалами.

The systematic research on the production of fibrous-porous polymer composite materials was carried out in this work. The possibility of the process of electrospinning ultra-thin fibers from a polyamide solution with subsequent impregnation of nonwoven substrates with solutions of thermoplastic polyether urethanes is shown. The process of porous structure formation of polymer composite materials in the process of phase separation in a non-solvent medium has been investigated, and the formation of a heteroporous structure without a pronounced surface gradient layer has been proved. It was found that polymer composite materials have a high transport activity with respect to water vapor. The prescription and technological parameters of nonwoven fabric production by the method of electrospinning from solutions of thermoplastic polyether urethanes have been studied. The technology for the production of membrane materials using the Nanospider™ technology has been implemented. It has been shown that the most defect-free fibers (fiber diameter from 200 to 350 nm) can be formed from a polyester urethane solution with a concentration of about 15%. The indicators of the properties of the obtained nonwoven membranes are investigated, which make it possible to predict the possibility of their use as the constituent elements of package solutions by combining them with hydrophilic materials.

Ключевые слова: мембраны, волокнисто-пористые полимерные композиционные материалы, полиэфируретаны, электроформование, фазовое разделение, гигиенические свойства.

Keywords: membranes, fibrous-porous polymer composite materials, polyetherurethane, electrospinning, phase separation, hygienic properties.

Введение

Переработка полимеров через растворы является одним из основных методов, используемых для производства волокнисто-пористых полимерных композиционных материалов (ВП ПКМ) различного назначения, структуры и свойств, таких как разделительные мембраны, эффективные сорбенты, полировальные материалы, синтети-

ческая кожа различного назначения, включая материалы, полученные с использованием волокон, полученных по различным технологиям [1], [2].

Популярным методом получения наноразмерных волокон и мембранных материалов из них является технология электроформования. Электроформование (ЭФВ) в качестве современного метода переработки

полимеров получило широкое распространение как технология, позволяющая получать нано- и микроволоконистые структуры с широким диапазоном размера пор, от микро- до субмикро- и наноразмерного ряда, из растворов различных полимеров [6...9].

Из анализа литературных данных, очевидно, что мембранные материалы для одежды и обуви должны обладать рядом специальных свойств, таких как паро- и газопроницаемость, износостойкость, водостойкость, прочность и т.д. Такой комплекс эксплуатационных характеристик может быть обеспечен только путем создания композиционных полимерных материалов.

Цель работы – получение и исследование мембранных материалов на основе нетканых волоконистых полотен, полученных методом электроформования из растворов новых марок термопластичных полиэфируретанов.

Объекты и методы исследования

Для получения нетканого материала методом электроформования использовали: полиэфируретан (ПЭУ) марки Витур ТМ-1413-85 (ООО "НПФ ВИТУР", г. Владимир) - продукт взаимодействия 4,4' - дифенилметандиизоцианата и полиэтиленбутиленгликольадипината при соотношении NCO:ОН, равном 1:1, полученный одностадийным синтезом, среднemasсовая молекулярная масса продукта - 40 кДа. В качестве растворителя для ПЭУ использовали N,N-диметилформамид.

Динамическую вязкость прядильного раствора определяли вискозиметром Brookfield DV-II-Pro (США), удельную объемную электропроводность - с помощью кондуктометра Эксперт-002 (РФ). Исследование структуры нетканых материалов проводили методом электронно-сканирующей микроскопии на приборе РНЕНОМ (США). Изучение структуры мембранных материалов проводили методом низкотемпературной сорбции азота на приборе Gemini VII 2390 фирмы Micromeritics (США).

Результаты и обсуждения

Одним из основных несущих элементов современных мембранных материалов яв-

ляются нетканые волоконистые основы.

В работе для их получения использовали метод электроформования нетканых материалов, как один из возможных способов получения высокопористых структур из широкого круга полимеров, в том числе гидрофильной природы.

В ранее проведенных работах были получены нетканые материалы из растворов ПА 6/66 в спиртоводной смеси [10].

Нетканые полотна были получены капиллярным методом: концентрация раствора полиамида - 15%, вязкость раствора - 0,4 Па·с, электропроводность - 0,11 См/м, напряжение – 30В, объемный расход 30 мл/ч, расстояние между электродами 20 см. Структура сформированного полотна приведена на рис. 1 (микрофотография нетканого материала из раствора ПА 6/66. Увеличение × 2500 раз).

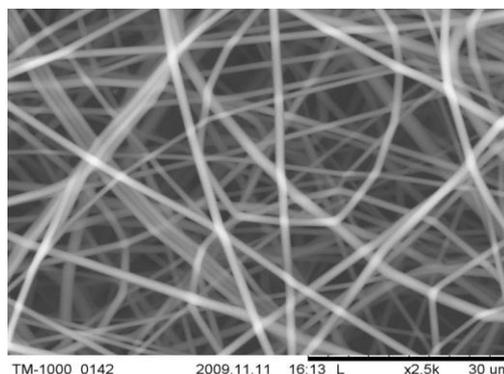


Рис. 1

Диаметр волокон в таком материале составляет от 0,8 до 1,3 мкм. Объемная плотность 100...110 кг/м³, поверхностная 25...30 г/м².

Для импрегнирования нетканых основ применяли 15%-ные растворы ПЭУ марок Витур ТМ-1413-85 и Витур ТМ-0533-90 в ДМФА. В качестве осадительной ванны использовали 30%-ный раствор ДМФА в воде при температуре 20±5°C. Промывку осуществляли в воде при T= 20±5°C, сушку в термокамере при температуре 100±10°C. При выборе температуры фазового разделения исходили из нежелательной усадки гидрофильной нетканой основы на стадиях пропитки и фазового разделения.

На рис. 2 представлены микрофотографии структуры мембранных материалов (а – на основе ПЭУ марки ТМ-0533-90 (увеличение $\times 1500$ раз); б, в – на основе ПЭУ марки ТМ-1413-85 (увеличение $\times 1500$ и 5000 раз соответственно). Состав осадительной ванны 30%-ный раствор ДМФА в воде. Температура фазового разделения - 20°C , температура сушки - 100°C).

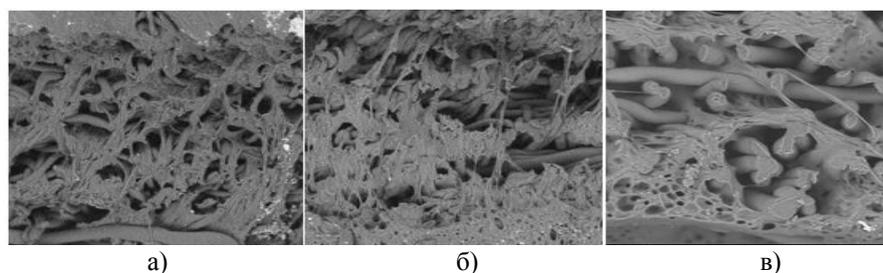


Рис. 2

В табл. 1 приведены показатели свойств волокнисто-пористых полимерных композиционных мембранных материалов на ос-

нове нетканых полотен из ПА-6/66, импрегнированных растворами полиэфируретана.

Таблица 1

Показатели	Мембранный материал на основе Витур ТМ-1413-85	Мембранный материал на основе Витур ТМ-1413-90
Толщина, мм	1,3	1,5
Паропроницаемость, мг/(см ² ·ч)	4,4	5,8
Гигроскопичность, %	10	8,6
Влагоотдача, %	9,8	7,4
Сорбционная емкость, г/г	0,2	0,25
Предел прочности при растяжении, МПа	3,5	4,1
Относительное удлинение при разрыве, %	210	240

Высокие показатели паропроницаемости, гигроскопичности, влагоотдачи синтетических мембранных материалов, полученных в работе, связаны с формированием высокоразвитой открытопористой структуры, включающей микроволокна гидрофильного полимера. Высокие показатели предела прочности при растяжении при малой толщине этих материалов обеспечены большим привесом связующего в экспериментальных синтетических мембранных материалах (до 2 г/г) [10].

Следует отметить, что нетканые материалы не всегда требуют дополнительного импрегнирования и могут быть самостоя-

тельно использованы в качестве мембран при проектировании пакетных решений.

В настоящей работе такие материалы получали по технологии Nanospider™ из раствора полиэфируретана марки Витур ТМ-1413-85. В табл. 2 и на рис. 3 (микрофотографии волокон, полученных методом электроформования из раствора ПЭУ с различными концентрациями: а – 25%, б – 20%, в – 15%. Увеличение $\times 2000$ раз) представлены рецептурно-технологические характеристики процесса электроформования из растворов полиэфируретана марки Витур ТМ-1413-85 различной концентрации.

Таблица 2

Характеристика раствора			Параметры процесса электроформования		Характеристика процесса электроформования	Средний диаметр волокон, нм
C*, %	η^* , Па·с	κ^* , См/м	U*, kV	Q*, см ³ /с		
15	0,4	0,11	19...30	$3,5 \cdot 10^{-4}$	Стабильное электроформование	200...350
20	0,7		26...40		Стабильное формирование с дефектами волокон	300...600
25	1,3		30...47		Нестабильное электроформование	> 600

Примечание. * C – концентрация раствора, η – динамическая вязкость, κ – электропроводность, U – напряжение, Q – объемный расход.

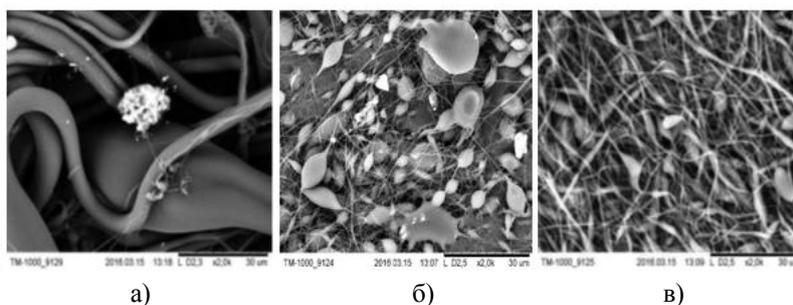


Рис. 3

Анализируя рецептурно-технологические характеристики нетканых материалов, полученных по технологии Nanospider™, можно сделать ряд выводов. Видно, что при уменьшении концентрации полимерного раствора снижается диаметр волокон, а также уменьшается количество дефектов в виде пленок, "груш" и капель. Снижение

диаметра волокон (до 200 нм) и уменьшение интервала распределения волокон по размеру (от 200 до 350 нм) положительно сказывается на процессе массопереноса различных сред (водяной пар, вода) (табл. 3 – показатели гигиенических свойств волокнисто-пористых полимерных композиционных мембранных материалов).

Таблица 3

Показатель	Концентрация прядильного раствора		
	15%	20%	25%
Гигроскопичность, %	0,93	0,7	0,55
Влагоотдача, %	0,93	0,67	0,51
Паропроницаемость, мг/(см ² ·ч)	2,5	1,5	0,75
Сорбционная емкость, г/г	0,04	0,03	0,01

При этом, как и в предыдущей работе, полученные материалы обладают достаточно высоким показателем паропроницаемости, который, главным образом, обеспечивается структурой мембраны, и имеет недостаточно высокие показатели гигроскопичности и сорбционной емкости по отношению к парам воды.

Однако в этом случае, даже без дополнительного импрегнирования, направленного на увеличение гигиеничности мембраны, возможны варианты ее комбинирования с другими материалами, в том числе

полученным в предыдущей работе, что будет являться предметом дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

В работе проведены систематические исследования получения мембранных материалов на нетканой основе, сформированной методом электроформования, из растворов ПЭУ и проведен их сравнительный анализ с ранее полученными неткаными материалами из растворов полиами-

дов. импрегнированных растворами термопластичных полиуретанов.

Разработаны условия получения мембран на основе раствора полиэфируретана марки Витур ТМ-1413-85. Показано, что наиболее бездефектные волокна (диаметр волокон от 200 до 350 нм) могут быть сформованы из раствора полиэфируретана с концентрацией 15%.

Исследованы показатели свойств полученных нетканых мембран, позволяющие прогнозировать возможность их применения в качестве составных элементов пакетных решений, путем комбинации с гидрофильными материалами, в частности, неткаными материалами из растворов полиамида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков В.В., Мchedlishvili Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. Мембраны и нанотехнологии // Российские нанотехнологии. – 2008. Т.3, №11-12. С.67...99.

2. http://www.keeptex.ru/dealer/membrany_porelle/.
Дата обращения: 21.07.2021

3. Oprea S., Ciobanu C. Effect of the Temperature of Polyurethane Wet-Casting Membrane Formation on the Physico-Mechanical Properties // High Performance Polymers – № 20 (2), 2008. P.208...220.

4. Khil M.S., Cha D.I., Kim H.Y., Kim I.S. and Bhattarai N. Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing. // Journal of Biomedical Materials Research, Part B: Applied Biomaterials – V. 67B, Is. 2, 2003. P.675...679.

5. Yun K.K., Hee Ch., Kim J., Kang T.J. Application of electrospun polyurethane web to breathable water-proof fabrics // Fibers and Polymers. – Vol. 8, Is. 5, 2007. P.564...570.

6. Filatov Y., Budyka A., Kirichenko V. Electrospinning of Micro- and Nanofibers. Fundamentals in Separation and Filtration Processes, New York: Begell House Inc – 2007. 404.

7. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ процесс). – М.: Нефть и Газ, 1997. 297.

8. Bokova E.S., Kovalenko G.M., Rylkova M.V. Electrospinning of fibrous materials from solutions of functionally active water-soluble polymers // Fiber Chemistry. – №46, Is. 4, 2014. P.211...216.

9. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W., Yong T., Ma Z., Ramaseshan R. Electrospun nanofibers: solving global issues// Materials today. – V. 9, № 3, 2006. P.40...50.

10. Bokova E. S., Kovalenko G. M., Lavrent'ev A.V., Kalinin M.V. Targeted Control of the Structure Formation Process in Production of New Synthetic Leathers // Fibre Chemistry. – Vol. 46, Is.5, 2015. P.312...316.

REFERENCES

1. Volkov V.V., Mchedlishvili B.V., Roldugin V.I., Ivanchev S.S., Yaroslavtsev A.B. Membranes and nanotechnologies // Russian nanotechnologies. - 2008. V.3, No. 11-12. P.67...99.

2. http://www.keeptex.ru/dealer/membrany_porelle/
Date of access: 21.07.2021

3. Oprea S., Ciobanu C. Effect of the Temperature of Polyurethane Wet-Casting Membrane Formation on the Physico-Mechanical Properties // High Performance Polymers – № 20 (2), 2008. P.208...220.

4. Khil M.S., Cha D.I., Kim H.Y., Kim I.S. and Bhattarai N. Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing. // Journal of Biomedical Materials Research, Part B: Applied Biomaterials – V. 67B, Is. 2, 2003. P.675...679.

5. Yun K.K., Hee Ch., Kim J., Kang T.J. Application of electrospun polyurethane web to breathable water-proof fabrics // Fibers and Polymers. – Vol. 8, Is. 5, 2007. P.564...570.

6. Filatov Y., Budyka A., Kirichenko V. Electrospinning of Micro- and Nanofibers. Fundamentals in Separation and Filtration Processes, New York: Begell House Inc – 2007. 404.

7. Filatov Yu.N. Electrospinning of fibrous materials (EFV process). - M.: Oil and Gas, 1997. 297.

8. Bokova E.S., Kovalenko G.M., Rylkova M.V. Electrospinning of fibrous materials from solutions of functionally active water-soluble polymers // Fiber Chemistry. – №46, Is. 4, 2014. P.211...216.

9. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W., Yong T., Ma Z., Ramaseshan R. Electrospun nanofibers: solving global issues// Materials today. – V. 9, № 3, 2006. P.40...50.

10. Bokova E. S., Kovalenko G. M., Lavrent'ev A.V., Kalinin M.V. Targeted Control of the Structure Formation Process in Production of New Synthetic Leathers // Fibre Chemistry. – Vol. 46, Is.5, 2015. P.312...316.

Рекомендована кафедрой химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов. Поступила 14.10.21.