

03;12

Формование волокнистых фильтрующих мембран методом электропрядения

© А.А. Шутов, Е.Ю. Астахов

Обнинский государственный технический университет атомной энергетики,
249030 Обнинск, Россия
e-mail: shutov@iate.obninsk.ru

(Поступило в Редакцию 18 июля 2005 г. В окончательной редакции 11 января 2006 г.)

Рассмотрим метод получения волокнистых материалов, содержащих слои волокон разной толщины. Мембраны получены из растворов ацетилцеллюлозы и фторопластов в виде чередующихся слоев мелких и крупных волокон. Функционально слой тонких волокон определяет фильтрующие свойства. Слои крупных волокон обеспечивают механическую прочность мембраны.

PACS: 82.45.Mr, 89.20.Bb

1. Электропрядение — это способ получения волокон из полимерных жидкостей под действием электрического поля. В этом процессе формируются волокна в диапазоне $10\ \mu\text{m} - 10\ \text{nm}$ [1], отдельные фрагменты волокон могут достигать поперечника $3\ \text{nm}$ [2].

Технологическая схема процесса получения волокнистых материалов приведена на рис. 1. Через капилляр 1 с фиксированным расходом подается полимерный раствор в область электрического поля, создаваемого высоковольтным источником 3 в промежутке между капилляром и осадительным электродом 2. Контактующая с металлическим капилляром жидкость заряжается, инжектированные в жидкость заряды разгоняются электрическим полем и вовлекают в движение окружающую жидкость. В результате жидкость равномерно ускоряется и вытягивается в тонкую струю. Радиус струи r определяется выражением [3,4]

$$r = \left(\frac{\rho Q^3}{2\pi^2 I U} \right)^{1/4}. \quad (1)$$

Здесь ρ — плотность жидкости, Q — объемный расход жидкости через капилляр, $U = U(z)$ — потенциал в точке z , отсчитываемой от капилляра, I — электрический ток, переносимый струей. В межэлектродном промежутке происходит частичное испарение растворителя, и струя фиксирует свою форму в виде волокна. Хаотично осаждающиеся на противозлектроде волокна формируют слой 4 (рис. 1), и если процесс реализуется с помощью одного капилляра, то слой состоит из одного-единственного волокна очень большой длины. Струя, как и волокнистый материал, униполярно заряжена, и в однородном поле величина электрического тока, переносимого струей, равна [5]

$$I = kE \sqrt{\pi \lambda \varepsilon_0 r_0 Q}, \quad (2)$$

где безразмерная константа $k \sim 2-6$, E — напряженность однородного электрического поля, λ — проводимость жидкости, ε_0 — диэлектрическая константа, r_0 — радиус капилляра. При выведении (2) предполагается, что потенциал и напряженность связаны соотношением

$U = Ez$, где z — расстояние от капилляра. Из (1) и (2) находим, что в однородном поле

$$r \sim \frac{Q^{5/8}}{E^{1/2} \lambda^{1/8}}. \quad (3)$$

Величина E в реальных условиях ограничена значением $\sim 10^6 - 10^7\ \text{V/m}$, при котором начинаются разрядные явления, нарушающие стационарность истечения струи. Из соотношения (3) видно, что радиус струи слабо зависит от проводимости, следовательно, самым существенным регулировочным параметром процесса является расход жидкости. Поэтому задача получения тонких струй и волокон является проблемой малых расходов.

Результаты (1)–(3) получены для ньютоновской жидкости. С физической точки зрения независимость результатов (1)–(3) от вязкости имеет простое объяснение: при одномерной накачке энергии отсутствует вязкая диссипация, и электрическая энергия почти без потерь напрямую преобразуется в кинетическую энергию жидкости [4,6].

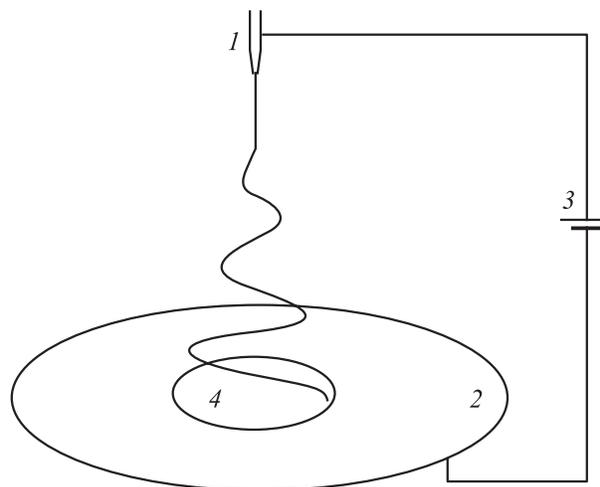


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

При электропрядении полимерных растворов следует учитывать по меньшей мере два фактора. Во-первых, необходимо принимать во внимание испарение растворителя, в результате которого радиус волокна r_f на осадительном электроде уменьшается по сравнению с радиусом струи.

Вычислим радиус волокна. Массовая концентрация c полимера в растворе определяется соотношением

$$c = \frac{m_p}{M}.$$

Здесь масса раствора $M = m_p + m_s$, где m_p и m_s есть масса полимера и растворителя соответственно. Уравнения сохранения массы раствора M объемом Ω имеют вид

$$\rho_o \Omega_p + \rho_s \Omega_s = \rho \Omega;$$

$$\Omega_p + \Omega_s = \Omega;$$

$$\rho_p \Omega_p = c \rho \Omega,$$

где Ω_p и Ω_s — объем полимера и растворителя; ρ , ρ_p и ρ_s — плотность раствора, полимера и растворителя соответственно. Используя последние соотношения, находим плотность раствора

$$\rho = \frac{\rho_p \rho_s}{\rho_p + c(\rho_s - \rho_p)}. \quad (4)$$

Пусть введенные выше M и Ω есть масса и объем раствора цилиндрической формы радиусом r и длиной Δz , тогда

$$\Omega = \pi r^2 \Delta z = \frac{M}{\rho}. \quad (5)$$

Положим, что испарение растворителя происходит преимущественно после осаждения волокна на противэлектрод. Тогда после испарения растворителя при условии сохранения цилиндричности формы тела имеем

$$\Omega_p = \pi r_f^2 \Delta z = \frac{m_p}{\rho_p}. \quad (6)$$

Поделив (6) на (5) и учитывая (4), находим

$$r_f^2 = \frac{m_p}{M} \frac{\rho}{\rho_p} r^2 = \frac{c \rho_s}{\rho_p + c(\rho_s - \rho_p)} r^2. \quad (7)$$

Подставив в (7) соотношение (1) получим выражение для радиуса волокна

$$r_f = \sqrt{\frac{c}{\delta + c(1 - \delta)}} \left(\frac{\rho Q^3}{2\pi^2 I U_0} \right)^{1/4}, \quad (8)$$

где U_0 — разность потенциалов между капилляром и осадительным электродом, $\delta = \rho_p / \rho_s$.

Во-вторых, необходимо учитывать неньютоновское поведение полимерных растворов. В полимерных жидкостях энергия электрического поля может затрачиваться на структурирование жидкости, связанное с ориентацией полимерных цепей. Процесс структурирования приводит к увеличению радиуса, описываемого соотношением (1) [7–9]. Этот процесс существенно зависит от свойств полимера (длина и гибкость цепи) и качества растворителя.

В данной работе использованы относительно низкомолекулярные полимеры с ограниченной растворимостью в выбранных композициях растворителей, и неньютоновские поправки слабо влияют на процесс формирования струи. Однако степень летучести растворителей существенно сказывается на времени высыхания волокна, получающегося из струи.

Целью работы является подбор такой полимерной композиции (полимер + растворители), чтобы волокна с остаточным растворителем склеивались между собой, не теряя формы. Тогда после испарения остаточного растворителя, с одной стороны, волокнистый материал будет иметь механические свойства, близкие к свойствам монолитной пленки, за счет проклейки в большом числе точек контакта волокон. С другой стороны, волокнистая структура будет обеспечивать пористость материала. Рыхлые волокнистые структуры, используемые для фильтрации газообразных сред, получают из 10–20% растворов на основе низкокипящих растворителей с температурой кипения $T_b < 100^\circ\text{C}$. Для проклейки волокон необходимо использовать менее концентрированные растворы и включать в состав высококипящие растворители.

С целью равномерности нанесения волокнистого слоя осадительный электрод выполнен в виде вращающегося диска. Для предотвращения подсыхания раствора на выходном торцевом срезе капилляра эта область обдувается паровоздушной смесью растворителей, составляющих полимерный раствор. Паровоздушная смесь получается в подогреваемой емкости с растворителями и подается на внешнюю поверхность капилляра по схеме „труба в трубе“. В процессе контролируется температура паровоздушной смеси. Предварительная подготовка раствора включает стадию фильтрации с целью удаления нерастворившихся фрагментов и механических примесей.

2. Волокнистые материалы из ацетилцеллюлозы (АЦЦ) формовались из раствора триацетата целлюлозы в комбинации растворителей ацетон (АЦ) + циклогексанон (ЦГН). Этот полимер имеет ограниченную растворимость как в АЦ, так и в ЦГН, и для оптимального содержания полимера в растворителях найдена величина 5–6 % wt. Волокна в материале из композиций на основе АЦ слабо проклеены между собой, поэтому в состав вводился циклогексанон в соотношении АЦ:ЦГН/1:1.5 vol. Процесс электропрядения проводился при потенциалах $U_0 = 25–50 \text{ kV}$ с межэлектродным расстоянием 15–20 см. Расход раствора Q через капилляр не превышал $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$. На рис. 2 приведена фотография волокон, полученных из ацетилцеллюлозы, на которой видна характерная для процесса электропрядения хаотичность укладки волокон.

Все параметры электропрядения должны быть согласованы между собой. Подбор параметров производится на основе следующих качественных соображений. Расход жидкости через капилляр — основной параметр, определяющий диаметр волокна. Регулятором скорости высыхания волокна является протяженность межэлектродного промежутка. Разность потенциалов предпочтительнее устанавливать наибольшую, не нарушающую

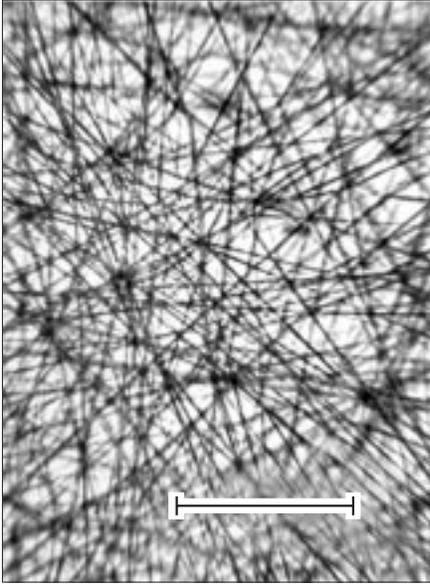


Рис. 2. Фотография волокон ацетилцеллюлозы. Длина масштабного отрезка равна $50 \mu\text{m}$.

устойчивость процесса. Поскольку материалы имели толщину порядка $50\text{--}150 \mu\text{m}$, то целесообразно наносить их на подложку. В качестве подложки использовалась полимерная и металлическая сетка, фильтровальная бумага.

Найдено, что наилучшие фильтрующие и механические показатели имеют материалы со структурой типа сэндвич: слой влажных, относительно толстых волокон диаметром $\sim 2\text{--}3 \mu\text{m}$ для приклейки к подложке, на который осаждается слой мелких волокон диаметром $\sim 0.5 \mu\text{m}$.

Использованные растворы имели плотность $\rho \sim 1 \text{g/cm}^3$, типичная величина переносимого струей электрического тока составляла $I \sim 10^{-7} \text{A}$. В соответствии с (8) расчетное значение радиуса волокна $r_f \sim 1.5 \mu\text{m}$ при расходе $Q \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^3/\text{s}$. Уменьшение расхода на порядок приводит к уменьшению расчетного радиуса в 5–6 раз. Эти данные согласуются с результатами измерения диаметров волокон по оптическим и электронным фотографиям.

Как видно из соотношений (1)–(3), (8), качество материала определяется в основном расходом раствора через капилляр (диаметр получающихся волокон) и межэлектродным расстоянием (степень влажности волокна). Даже небольшие отклонения в режимах формирования приводят к существенным отличиям свойств образцов.

Полученные мембраны имели толщину $50\text{--}150 \mu\text{m}$, пористость около 70%, максимальный размер пор $2\text{--}5 \mu\text{m}$.

3. Аналогичным способом, описанным в разд. 2, были получены мембраны из фторопластов сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (фторопласт-42, Ф-42) и сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом (фторопласт-26, Ф-26). Полимерные

растворы приготавливались на основе смеси растворителей АЦ + диметилформамид (ДМФ). Оптимальная концентрация Ф-42 составляла 9–10% в композиции АЦ:ДМФ/1:1. Раствор Ф-26 в смеси АЦ:ДМФ/1:0.1 содержал 8% полимера. Технологически мембраны из этих композиций получаются проще, поскольку процесс волокнообразования идет устойчиво без обдувания капилляра паровоздушной смесью.

Межэлектродное расстояние составляло 20 см, разность потенциалов U_0 менялась в диапазоне $20\text{--}40 \text{kV}$, расход Q плавно регулировался в пределах $3 \cdot 10^{-3}\text{--}4 \cdot 10^{-5} \text{cm}^3/\text{s}$.

Полученные мембраны очень эластичны, материал наносился на подложку, в качестве которой использовались бумага, нейлоновая или металлическая сетка. Как и целлюлозные материалы, фторопластовые мембраны имели слоистую структуру. Слой тонких волокон диаметром $\sim 0.5 \mu\text{m}$ покрывался с обеих сторон слоем относительно толстых волокон диаметром $\sim 1 \mu\text{m}$.

На рис. 3 приведена электронная микрофотография поперечного среза мембраны на основе Ф-42. Видно, что мембрана имеет слоистую структуру. Микрофотография участка мембраны, содержащего волокна $\sim 1 \mu\text{m}$, приведена на рис. 4. Фрагмент среза мембраны с волокнами разного диаметра изображен на рис. 5. На этой фотографии видны волокна с диаметром менее $0.1 \mu\text{m}$.

В данном случае расчетное значение радиуса по соотношению (8) составляет $r_f \sim 0.03 \mu\text{m}$ при расходе $Q \sim 4 \cdot 10^{-5} \text{cm}^3/\text{s}$. Этот результат согласуется с экспериментальным значением диаметра ультратонкого волокна $\sim 50 \text{nm}$.

Полученные мембраны имеют производительность по воздуху $\sim 10^4 \text{m}^3/\text{m}^2 \text{hbar}$ при толщине $100\text{--}150 \mu\text{m}$, максимальный размер пор около $0.6\text{--}1 \mu\text{m}$ и пористость 70%.

4. Мембраны, полученные методом электропрядения, — это составные материалы, содержащие несколько слоев различного назначения. Слой относительно толстых волокон обеспечивает механическую прочность материала, а тонкие волокна отвечают за фильтрующие

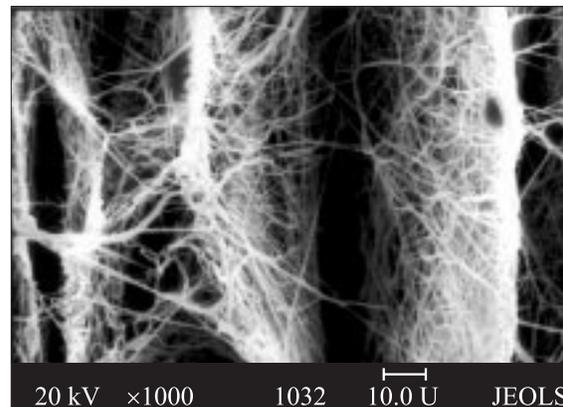


Рис. 3. Электронная фотография поперечного среза мембраны Ф-42. Длина масштабного отрезка равна $10 \mu\text{m}$.

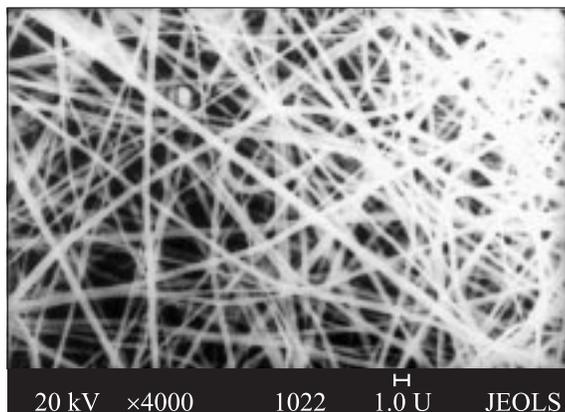


Рис. 4. Фрагмент материала с волокнами диаметром $\sim 1 \mu\text{m}$. Длина масштабного отрезка равна $1 \mu\text{m}$.

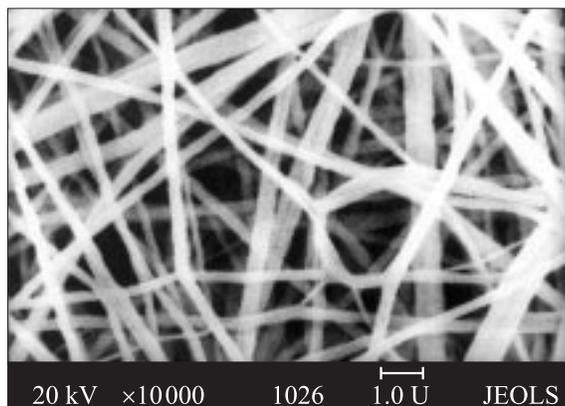


Рис. 5. Смесь волокон различного диаметра. Длина масштабного отрезка равна $1 \mu\text{m}$.

свойства. Надлежащий выбор композиции полимерного раствора позволяет осуществить этот процесс в режиме однокapиллярного электропрядения.

Согласно общим закономерностям теории фильтрации, для повышения уровня тонкости следует снижать диаметр волокон [1]. Кроме того, для снижения гидродинамического сопротивления необходимо одновременно уменьшать толщину материала. Однако следует иметь в виду, что при этом падает механическая прочность последнего.

Существуют разные методы достижения этих целей одновременно, например, получение анизотропных мембран методом инверсии фаз [10]. В этом случае формируется тонкий лобовой слой с мелкими порами, в то время как основной объем содержит крупные поры. Этот слой и является основной рабочей частью мембраны.

В мембране, сформированной методом электропрядения, рабочий слой размещается между обкладок с более крупными волокнами. Кроме придания мембране механической прочности эти прокладки выполняют функцию предфильтров, вследствие чего повышается ресурс рабочего слоя.

Мембраны, формируемые из тонких полимерных волокон, обладают рядом особенностей по сравнению с материалами, получаемыми из монолитных пленок или отдельных спекаемых микрочастиц. Во-первых, проницаемость таких мембран регулируется диаметром волокон, который варьируется в довольно широком диапазоне $0.01\text{--}10 \mu\text{m}$. Во-вторых, они имеют относительно высокую пористость 70% . В-третьих, их небольшая толщина $\sim 50\text{--}100 \mu\text{m}$ обеспечивает высокую производительность фильтрации. С другой стороны, материал малой толщины имеет низкие механические свойства, и использовать их следует с подложками, причем подложки должны обладать высокой адгезией к полимеру для надежной склейки подложки и полимера и однородностью по толщине.

Для ацетилцеллюлозы предпочтительны относительно жидкие растворы с концентрацией АЦЦ $5\text{--}6\%$. С технологической точки зрения для этого полимера желательна композиция растворителей АЦ + ЦГН. Фторопластовые растворы готовились в смеси АЦ + ДМФ с содержанием полимера $8\text{--}10\%$.

Для компенсации усадочных напряжений, действующих на подложку, волокнистый слой следует наносить на обе стороны матрицы.

Общая перспектива для волокнистых материалов связана с формированием мембран из тонких волокон диаметром менее $1 \mu\text{m}$. Данные по ацетилцеллюлозе и фторопластам подтверждают эту тенденцию, на ровной сетчатой подложке с ячейкой $5\text{--}10 \mu\text{m}$ в результате перехода от ацетилцеллюлозного материала с волокнами $2\text{--}0.5 \mu\text{m}$ к фторопластовым мембранам с волокнами $1\text{--}0.05 \mu\text{m}$ резко увеличивается показатель герметичности мембраны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Калужской области, проект 04-01-97225.

Список литературы

- [1] Петрянов И.В., Козлов В.И., Басманов П.И., Огородников Б.И. Волокнистые фильтрующие материалы. М.: Знание, 1968. 77 с.
- [2] Fong H., Reneker D.H. // J. Polym. Sci: Part B. Polym Phys. 1999. Vol. 37. N 24. P. 3488–3493.
- [3] Кириченко В.Н., Петрянов И.В., Шутов А.А. и др. // ДАН СССР. 1986. Т. 289. № 4. С. 817–820.
- [4] Шутов А.А. // ПМТФ. 1991. № 2. С. 20–25.
- [5] Алонцева Н.М., Бережной В.М., Шутов А.А. // Коллоид журн. 1995. Т. 57. № 5. С. 629–632.
- [6] Шутов А.А., Захарьян А.А. // ПМТФ. 1998. Т. 39. № 4. С. 12–16.
- [7] Feng J.J. // Phys. Fluids. 2002. Vol. 14. N 11. P. 3912–3925.
- [8] Feng J.J. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2003. Vol. 116. P. 55–70.
- [9] Spivak A.F., Dzenis Y.A. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. N 21. P. 3067–3069.
- [10] Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 514 с.