

УДК: 677.076.49

**ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ НЕТКАНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ  
МАТРИЦ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОФИЛЬНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ**

**М.А. Верхова, магистрант, МАГ-Х-117, Г.М. Коваленко, к.т.н.,  
доцент, Е.С. Бокова, д.т.н., профессор, профессор**

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н.  
Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)».  
г. Москва

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 бесфильтрный (Nanospider™), 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».

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 модифицированных 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, 3]. В ранее проведенных работах была показана возможность получения бездефектных волокнистых материалов из ПЭУ отечественной марки Витур и были описаны рецептурно-технологические факторы процесса электроформования [3]. Показано, что оптимальной формовочной композицией является раствор ПЭУ в ДМФА с концентрацией 15% по полимеру (рис.1.).

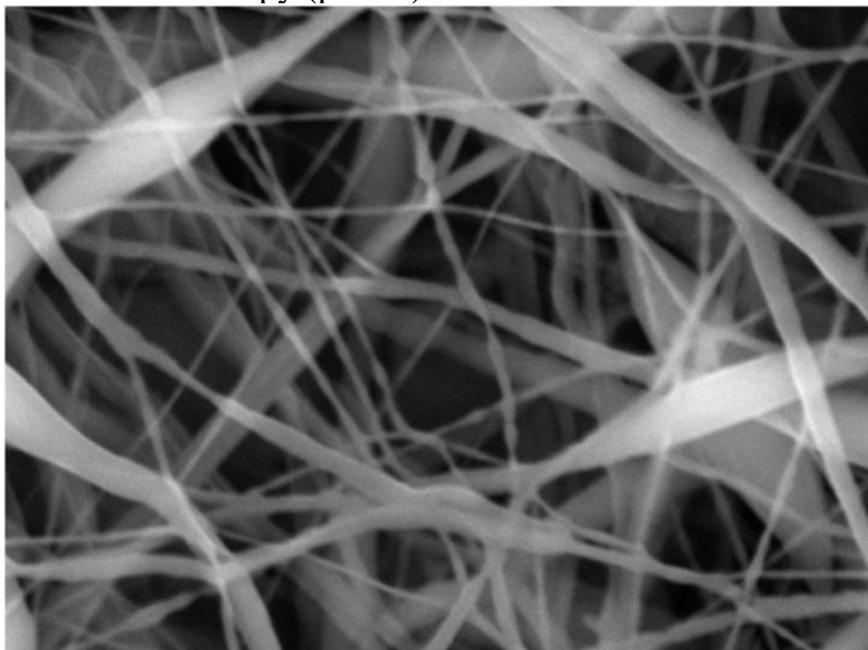


Рис. 1. Микрофотографии волокон, полученных по методу Nanospider™ из раствора ПЭУ с концентрацией 15% (увеличение в 9000 раз)

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 [4]. 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, модифицированных гидрофильными полимерами. 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.

Таблица 1. 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 <sup>-3</sup>		
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. 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.
3. 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.
4. Бокова Е.С. Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых материалов: дис. на соиск. уч. ст. д.т.н. – М.: МГУДТ, 2007. 467 с.