

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии  
и управления качеством

**НЕТКАНЫЙ ТОНКИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ  
МЕТОДОМ БЕСКАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента 4 курса 421 группы

по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

факультета nano- и биомедицинских технологий

Усачева Алексея Николаевича

Научный руководитель

доцент, к.ф. –м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

С.А. Климова

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-.м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

С.Б. Вениг

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Саратов 2018

**Введение.** В настоящее время нанотехнологии являются передовыми технологиями современной науки и одной из важнейших промышленных составляющих мировой экономики. Нановолокнистые материалы используются в наукоёмких отраслях промышленности для достижения большого эффекта в производстве. Нановолокна обладают уникальными свойствами из-за своей структуры, что позволяет использовать их в медицинской и текстильной промышленности, при изготовлении сепараторов аккумуляторов и суперконденсаторов, для фильтрации жидкостей и др. Нановолокно – это такой объект, у которого два характеристических размера находятся в нанодиапазоне (т.е. от 1 до нескольких сотен нанометров), но значительно меньше третьего размера, прежде всего, существенное превосходство длины нановолокна над его диаметром.

Одним из развивающихся направлений по применению нановолокон является разработка нетканых материалов. Материалы из волокон субмикронного диаметра используются для высокоэффективной фильтрации высокодисперсных аэрозолей в системах очистки газоздушных выбросов и средствах защиты органов дыхания, аналитических фильтрах для контроля уровня загрязненности воздуха.

Современным и эффективным способом получения нетканых материалов на данный момент является метод электроформования. Волокна, полученные данным методом имеют улучшенные физические свойства (прочность, эластичность и др.) по сравнению с «толстыми» аналогами.

Целью данной работы является разработка нетканого материала на основе полиамида-6 и фторопласта (марки 42Л) определенной толщины и массы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести литературный обзор о нетканых материалах и методе электроформования.

2. Определить оптимальную концентрацию раствора полиамида-6, а также раствора фторопласта-42Л для получения нетканого волокнистого материала методом бескапиллярного электроформования. Для этого:

2.1. приготовить растворы различной концентрации вышеуказанных полимеров;

2.2. измерить физико-химические характеристики полимерных растворов: динамическую вязкость ( $\eta$ ) и электропроводность ( $\rho$ );

2.3. приготовить прядильные растворы оптимальной концентрации, основываясь на данных по вязкости и электропроводности;

2.4. получить образцы нетканых материалов из нановолокон на лабораторной установке NS 200 Lab, провести наблюдение и зафиксировать основные параметры процесса электроформования.

3. Определить физические параметры полученных образцов нетканого материала: поверхностная плотность ( $\text{г/м}^2$ ), толщина (мкм) и воздухопроницаемость (мм/с);

4. Провести термообработку полученных материалов. Сравнить поверхностную плотность, толщину и воздухопроницаемость образцов нетканого материала до и после термообработки.

5. Провести исследование образцов нетканого материала на механическую прочность путем измерения предела прочности (МПа) и удлинения (%) на разрыв в продольном направлении.

Дипломная работа занимает 40 страниц, имеет 8 рисунков и 5 таблиц.

Обзор составлен по 28 информационным источникам.

Во введение рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой описание метода электроформования получения нетканого тонкого полимерного материала и состоит из следующих подразделов: способы получения и свойства нетканых материалов, применение нетканого материала для аккумуляторных батарей, метод электроформования получения нановолокон (данный подраздел имеет 2 подраздела (капиллярный

способ, бескапиллярный способ)), основные стадии процесса электроформования, основные параметры раствора полимера для получения нетканого материала (данный раздел имеет 3 подраздела (поверхностное натяжение прядильного раствора, динамическая вязкость прядильного раствора, удельная электропроводность прядильного раствора), параметры нетканого электроформованного материала (данный раздел имеет 4 подраздела (поверхностная плотность, толщина, воздухопроницаемость, морфология поверхности волокнистых материалов)

Во втором разделе работы представлено получение нетканого материала на основе полиамида-6 и фторопласта-42Л методом электроформования. Он включает в себя такие подразделы, как условия получения электроформованных материалов, исследование физико-химических свойств нетканого тонкого полимерного материала, полученного методом бескапиллярного электроформования, измерение прочности образцов нетканого материала.

### **Основное содержание работы**

**Описание процесса «Метод электроформования получения нетканого тонкого полимерного материала».** Электроформование – это процесс, который приводит к формированию химических нановолокон в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава [1].

**Способы получения и свойства нетканых материалов.** Нетканые материалы — материалы из волокон или нитей, соединенных между собой без применения методов ткачества [1]. Нетканые материалы подразделяют на четыре класса в зависимости от метода скрепления: скрепленные механическим способом (прошивные), физико-химическим способом (электроформование), термическим способом (термпоскрепление), комбинированным способом. К свойствам нетканых материалов относятся: толщина, удельная масса, воздухопроницаемость, эластичность, прочность на разрыв, также стойкость к различным видам воздействия на материал (химическое, температурное,

физическое) [2].

**Применение нетканого материала для аккумуляторных батарей.** Основной упор делается на получение тонкого сепарационного материала, обладающего высокой прочностью, пористостью и термостойкостью, обеспечивающего уменьшение размеров приборов с повышением их энергоэффективности. В настоящее время в аккумуляторах как электродный материал используется тканый материал бусофит Т-040 [3], диаметр волокон которого 6-9 мкм. Вместо него можно использовать нетканый материал, полученный методом электроформования, на основе фторопласта 42-Л с добавлением наночастиц магнетита и углеродных нанотрубок, так как диаметр волокон с наночастицами может достигать 100-400 нм, который во много раз меньше, по сравнению с диаметром волокон используемого материала в настоящее время. В качестве сепаратора используется конденсаторная бумага, которая имеет диаметр волокон, равный 22-47 мкм [4]. Исследуемые нетканые материалы, полученные на основе полимеров полиамида-6, полиакрилонитрила и фторопласта 42-Л, также можно использовать в аккумуляторах в качестве сепараторов, только за счет более тонких волокон сепарационные свойства будут на порядок лучше, чем у конденсаторной бумаги, из-за высокой пористости материала, которая улучшит взаимодействие между электролитом и сепаратором.

**Метод электроформования получения нановолокон.** Электроформование волокон из растворов полимеров под действием электростатического поля. Данный метод сочетает в себе аппаратную простоту, высокую производительность и масштабируемость процесса от лабораторной установки до элементов промышленного конвейера. Капиллярный способ и бескапиллярный различаются в том, что в первом случае создается электрическое поле между капилляром, через который подается раствор полимера и подложкой, а в бескапиллярном в качестве капилляра выступают цилиндрические или струнные формовочные электроды,

частично погруженные в раствор полимера с открытой поверхностью и вращающиеся во время процесса электроформования [5].

**Основные стадии процесса электроформования.** Деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт, отверждаемых при испарении растворителя волокон, и формирование волокнистого слоя осуществляются исключительно силами в единичном рабочем пространстве [6].

**Основные параметры раствора полимера для получения нетканого материала.** Основными параметрами электроформования, обеспечивающие стабильность процесса и образование бездефектных волокон, являются вязкость, электропроводность и поверхностное натяжение растворов [7,8].

**Морфология поверхности волокнистых материалов.** Морфологию единичных ЭФ-волокон характеризуют поперечные размеры волокон, их кривизны, состояние поверхности, а также наличие дефектов и пористость. К морфологическим особенностям электроформованной продукции относят взаимное расположение волокон и наличие макродефектов, в основном, характеризующих неоднородность распределения волокон в объеме материала [9].

**Получение нетканого материала на основе полиамида-6 и фторопласта-42Л методом электроформования. Условия получения электроформованных материалов.** В качестве полимеров были выбраны полиамид-6 (ПА-6) марки Ultramid и фторопласт марки 42Л (ФП-42Л) – сополимер тетрафторэтилена и фторвинилидена. В качестве растворителей использовали: для приготовления растворов ФП-42Л смесь бутилацетата (БА) с диметилформамидом (ДМФА) в соотношении 1:1, для раствора ПА-6 смесь уксусной кислоты (УК) с муравьиной кислотой (МК) в соотношении 2:1. Все растворы готовили методом набухания необходимой навески полимера в колбе с растворителем, с последующим перемешиванием с помощью магнитной мешалки. Критерием приготовления раствора служила его визуальная однородность и отсутствие не растворившихся частиц полимера. После приготовления помещали раствор в формовочную ванну с электродом

установки Nanospider NS200 Lab. Перед началом процесса электроформования измерялись параметры формовочного (прядельного) раствора: динамическая вязкость раствора, плотность и электропроводность раствора. Измерение вязкости производили с помощью вискозиметра TermoScientific Voskotester D, оборудованным термостатом LT 100. Измерение электропроводности растворов проводили с помощью тестера Mettler Toledo InLab. Результаты измерения вязкости и электропроводности для удобства сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты измерения динамической вязкости и электропроводности полимерных растворов

Материал	Вязкость [сПз]	Электропроводность [мкСм/см]
ПА-6 (15%)	198	254
ФП-42Л (10%)	731	16

**Исследование физико-химических свойств нетканого тонкого полимерного материала, полученного методом бескапиллярного электроформования.** Результаты измерения удельной массы (поверхностной плотности), воздухопроницаемости и толщины полученных электроформованных образцов нетканого материала представлены в таблице 3. Таблица 2 – Физические параметры полученных нетканых материалов на основе полимеров

Материал	Уд. масса, г/м <sup>2</sup>	Воздухопроницаемость, мм/с (пост. давление P = 200 Па)	Толщина, мкм
ПА-6 (15%)	5,6±0,8	10,5±0,9	53±5
ФП-42Л (10%)	23±2,3	3±0,1	55±5

Из таблицы 2 следует, что наименьшей плотностью 5,6 г/м<sup>2</sup>, а также толщиной обладает материал ПА-6, но в тоже время воздухопроницаемость материала ПА-6 выше, чем у ФП-42Л.

Для проверки изменения диаметра волокон образцы нетканого материала подвергались температурной обработке (термообработке), в течение которой материал подсушивался для удаления остатков растворителя. Обработка образцов нетканого материала проводилась в течение 4 часов при температуре 100 °С в муфельной печи SNOL (Литва). Термообработка материала необходима для удаления излишков растворителя.

Морфология поверхности образцов нетканого материала на основе ПА-6 и ФП-42Л была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan MIRA II LMU.

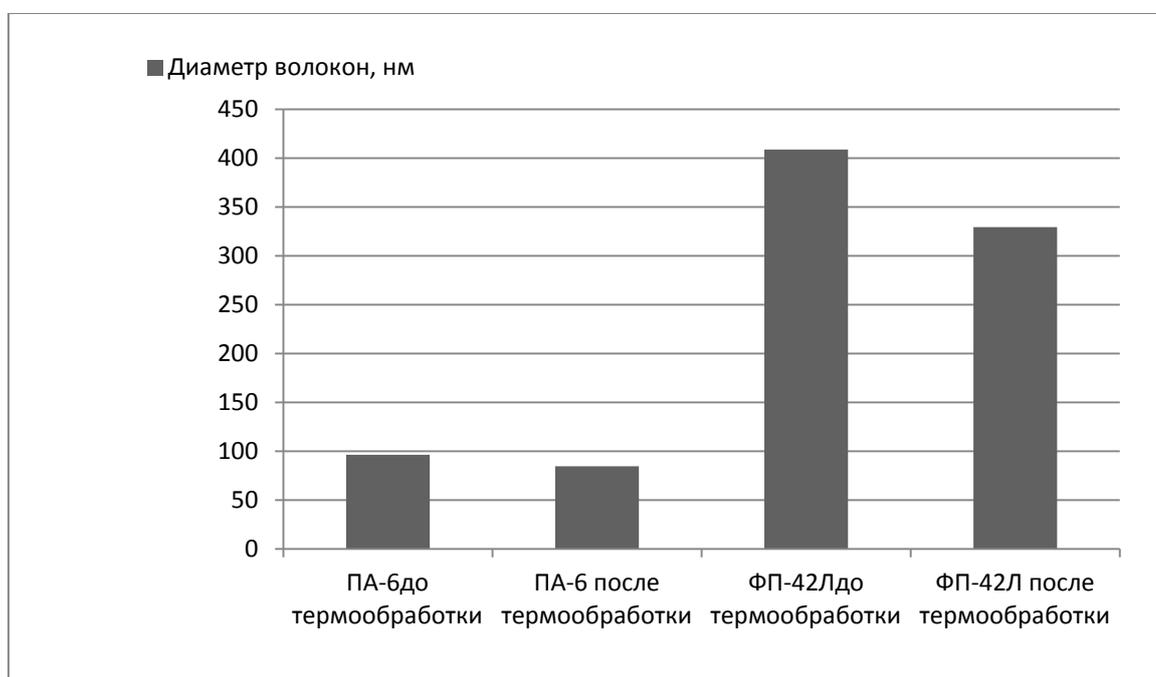


Рисунок 1 – Диаграмма средних значений диаметров волокон образцов нетканого материала на основе ПА-6 и ФП-42Л до и после термообработки

В результате исследования показано, что диаметр волокон образца нетканого материала на основе ПА-6 уменьшился после термообработки на 12,3%, так же диаметр волокон образца нетканого материала на основе ФП-42Л уменьшился на 20,6%. Таким образом, материал на основе ПА-6 изменяет свои параметры меньше, чем ФП-42Л.

**Измерение прочности образцов нетканого материала.** Измерение прочности образцов до и после термообработки проводились на установке Instron 3342 (Великобритания). В результате измерений были получены

следующие параметры: предел прочности на разрыв в продольном направлении  $E$ , МПа и удлинение на разрыв  $\epsilon$ , % для образцов нетканого материала на основе фторопласта марки 42Л (таблица 4) и полиамида-6 (таблица 5).

Таблица 3 – Результаты измерения (в среднем) прочности материалов образцов нетканого материала на основе ФП-42Л без и после термообработки

Изменение параметров образцов до/после термообработки			
до термообработки		после термообработки	
$E$ , МПа	$\epsilon$ , %	$E$ , МПа	$\epsilon$ , %
14,2±0,1	14,5	14,1±0,1	14,4

Таблица 4 – Результаты измерения (в среднем) прочности образцов нетканого материала на основе ПА-6 без и после термообработки

Изменение параметров образцов до/после термообработки			
до термообработки		после термообработки	
$E$ , МПа	$\epsilon$ , %	$E$ , МПа	$\epsilon$ , %
2,4±0,1	13	5,2±0,1	31

Таким образом, нетканый материал ФП-42Л после термообработки более прочный на разрыв и эластичный, чем без термообработки. В тоже время материал на основе ПА-6 практически не изменяет свои параметры.

**Заключение.** В результате выполнения работы было определено, что метод электроформования является универсальным методом получения тонких нетканых материалов на основе нановолокон, благодаря применению практически любых растворимых полимеров, технологической простоте и его безопасности, а именно, не требуется специфических условий таких, как высокая температура, вакуум, инертный газ, больших энергозатрат.

Основные преимущества метода электроформования, заключаются в том, что нетканый материал получается с уникально малым диаметром волокна (от

70 нм до 250 нм, в зависимости от полимера). Существует однородность структуры и параметров волокна по длине (непрерывные волокна неограниченной длины, отсутствие дефектов (капель, обрывков)).

Показано, что при малой вязкости, но высокой электропроводности раствора ПА-6 получают более легкие и сравнительно тонкие нетканые материалы, в сравнении с параметрами, как раствора, так и материала на основе ФП-42Л. В работе установлено, что удельная масса нетканого материала на основе ПА-6 в 5-6 раз меньше и составляет  $5,6 \pm 0,8$  г/м<sup>2</sup>. В свою очередь, воздухопроницаемость материала ПА-6 в 3-4 раза больше, чем материалов на основе ФП-42Л. При этом средний диаметр волокон материала на основе ПА-6 составляет  $99 \pm 19$  нм относительно  $177 \pm 39$  нм(ФП-42Л).

Проводилось сравнение физических параметров нетканого материала на основе ПА-6 до и после термообработки. Показано, что нетканый материал ПА-6 после термообработки в 1,2 раза более прочный на разрыв, но в 1,5 раза менее эластичный, чем без термообработки.

Таким образом, возможность применения нетканого материала на основе ПА-6 в качестве сепарационного материала выше, чем на основе ФП-42Л за счет меньшего расхода исходного вещества (малая вязкость при большой электропроводности), обладающего значительно низкой удельной массой, малым диаметром волокон, но высокой воздухопроницаемостью.

#### **Список использованных источников**

1 Перепелкин, К. Е. Физико-химические основы процессов формирования химических волокон / К. Е. Перепелкин. М. : Изд-во Химия, 1976. 320 с.

2 Дружинин, Э. А. Производства и свойства фильтрующих материалов Петрянова из ультратонких полимерных волокон / Э. А. Дружинин. М. : Изд-во., 2007. 280 с.

3 Лайле, И. Р. Нетканые волокнистые материалы и электроды из них / И. Р. Лайле // Волокнистые материалы, 2006. № 12. С. 82-88.

4 Петрянов, И. В. Волокнистые фильтрующие материалы ФП / И. В. Петрянов, В. И. Козлов, П. И. Басманов, Б. И. Огородников. М. : Изд-во Знание, 1968. 78 с.

5 Матвеев, А. Т. Получение нановолокон методом электроформирования / А. Т. Матвеев, И. М. Афанасов // Наука и технологические разработки, 2010. № 9. С. 87-91.

6 Матюшин, А. Н. Исследование процесса бескапиллярного электроформования материалов с повышенной гидрофобностью / А. Н. Матюшин // Электроформование, 2007. № 7. С. 124-130.

7 Антоненко, С. В. Технология тонких пленок: Учебное пособие. М. : МИФИ, 2008. 104 с.

8 Майсел Л. Физика тонких пленок. / Л. Майсел. М. : Мир, 1968. 396 с.

9 Чаплыгин, Ю. А. Нанотехнологии в электронике / Под ред. Ю.А. Чаплыгина. М.: Техносфера, 2005. 448 с.