

0- 773165

На правах рукописи

Матвиенко Александр Николаевич

ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТРЕХФАЗНЫХ СМЕСЕЙ  
ПОЛИМЕРОВ

Специальность 05.17.06 -- технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Москва 2008

Работа выполнена в Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова на кафедре Химии и физики полимеров и полимерных материалов имени Б.А. Догадкина

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Мирошников Ю.П.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Кулезнев Валерий Николаевич

кандидат технических наук, доцент  
Ананьев Владимир Владимирович

Ведущая организация: Институт нефтехимического синтеза им.  
А.В.Топчиева РАН

Защита состоится 24 декабря 2008г. в 16.30 на заседании  
Диссертационного совета Д 212.120.07 в Московской государственной  
академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова по адресу  
119831, г. Москва, ул. Малая Пироговская, д.1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской  
государственной академии тонкой химической технологии имени М.В.  
Ломоносова

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119571, г. Москва,  
Пр.Вернадского, д. 86, МИТХТ им. М.В. Ломоносова ученому секретарю  
диссертационного совета.

Автореферат разослан 24 ноября 2008г.

Автореферат размещен на сайте [www.mitht.ru](http://www.mitht.ru)

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000511646

Ученый секретарь диссертационного совета  
Доктор физико-математических наук  
Профессор

В.В. Шевелев

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность работы**

Перспективным направлением, где могут использоваться пористые полимерные материалы, является область создания фильтров для очистки жидких и газовых сред. В частности, представляет практический интерес создание волокнистых нетканых материалов для формования лицевых частей газозащитных респираторов. Повышение адгезионной способности поверхности волокон за счет пористости дает возможность нанесения на материалы, пригодные к формованию, необходимого количества сорбентов и катализаторов.

Изучение процессов формирования морфологии в бинарных и многокомпонентных полимерных системах является важным направлением в создании пористых полимерных материалов, в том числе полимерных пленок и волокон с внутренними сообщающимися порами регулируемого размера.

Разработка методов прогнозирования свойств, получения и исследования пористых материалов на основе трехфазных смесей полимеров, а также оценка возможности практического применения этих материалов в области средств индивидуальной защиты и промышленной очистки воздуха является актуальной задачей.

### **Цель работы**

Разработка и исследование пористых материалов на основе тройных гетерогенных смесей полимеров с прогнозируемой морфологией для использования в качестве основы для нанесения сорбентов и катализаторов при производстве средств защиты органов дыхания и промышленных фильтров.

### **Научная новизна**

- Определены компоненты тройной полимерной системы поливинилбутираль (ПВБ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), на основе которых создан тип волокна с системой внутренних сообщающихся пор регулируемого размера.

- Разработаны новые элементы методики Воннегута измерения межфазных натяжений полимер/полимер при высоких температурах и измерены их значения в системах ПВБ – ПП, ПВБ – ПС, ПВБ – полиэтилен (ПЭ) при 180°C, необходимые для прогнозирования распределения фаз в тройных смесях.

- С использованием методов сканирующей электронной микроскопии и газопропускания установлены оптимальные соотношения компонентов тройной полимерной системы ПВБ/ПП/ПС для достижения требуемых размеров пор в композиционном материале

- Установлено существенное увеличение поглощающей способности разработанных пористых волокон, импрегнированных сорбентами, по сравнению с непористыми волокнами. Показана возможность применения импрегнированных пористых волокон при производстве средств индивидуальной защиты органов дыхания и промышленных фильтров.

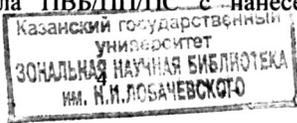
### **Практическая значимость работы**

- Изготовлена установка и усовершенствована методика определения величины межфазного натяжения в расплавах полимеров методом Воннегута.

- Предложены критерии выбора (доступность, технологичность, физико-механические показатели, растворимость в экологически чистом растворителе, коэффициенты растекания, межфазные натяжения) полимерных компонентов, способных при смешении сформировать заданный тип морфологии и свойства композиции.

- Разработан способ получения волокон с внутренними сообщающимися порами на основе тройных гетерогенных смесей полимеров с гидрофильной экстрагируемой непрерывной фазой. Изготовлены и исследованы опытные образцы пористых полимерных волокон из композиционного материала ПВБ/ПП/ПС.

- Исследованы поглощающие свойства пористых волокон из композиционного материала ПВБ/ПП/ПС с нанесенным сорбентом на примере диоксида серы.



## **Апробация работы**

Результаты работы были доложены на: Первой научно-технической конференции молодых ученых МИТХТ «Научное химические технологии» (октябрь 2005 г., Москва); XII Международной научно-технической конференции «Научное химические технологии – 2008» (сентябрь 2008г., г. Волгоград).

## **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемом журнале, 2 тезиса докладов на конференциях.

## **На защиту выносятся следующие основные положения**

1. Выбор компонентов тройной смеси полимеров для получения пористого материала с заданными свойствами и типом морфологии.

2. Методика измерения межфазного натяжения в расплавах полимеров.

3. Влияние третьего компонента (ПС) на формирование структуры композиции (ПВБ/ПП/ПС) и оптимизация состава тройной смеси для создания волокон с внутренними сообщающимися порами.

4. Влияние пористости волокон на их адгезионную способность по отношению к сорбентам и катализаторам и поглощающие свойства.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех глав с результатами исследования, выводов, списка литературы и приложений. Материал диссертации изложен на 137 страницах машинописного текста и содержит 47 рисунков и 26 таблиц. Список используемой литературы содержит 89 наименований отечественных и зарубежных авторов.

## **Основное содержание работы**

Во введении представлено обоснование актуальности работы, сформулированы ее цели и научная новизна.

## **Глава 1. Литературный обзор**

В данном разделе рассмотрены способы создания и области применения пористых материалов. Проведен анализ типов структур и метода

прогнозирования морфологий тройных смесей полимеров по уравнению Гаркинса-Хоббса. Рассмотрены методики определения величин межфазного натяжения в расплавах полимеров, необходимых при прогнозировании типа морфологии.

## Глава 2. Прогнозирование оптимальной морфологии и выбор компонентов тройных смесей полимеров на основании межфазных характеристик.

### 2.1 Прогнозирование типа фазовой структуры и выбор полимерной системы

В тройной смеси несовместимых полимеров 1, 2, 3 в зависимости от трех величин межфазных натяжений  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  и  $\sigma_{23}$  может формироваться три типа фазовой морфологии, показанных на рис. 1.

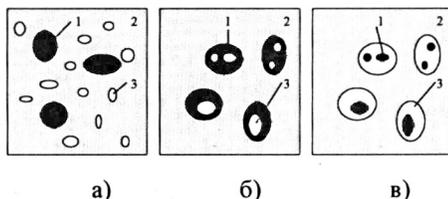


Рис. 1. Типы морфологий в тройных смесях полимеров. а) независимое распределение компонентов в матрице ( $\Theta_{13} < 0$ ;  $\Theta_{31} < 0$ ); б) компонент 1 капсулирует компонент 3 ( $\Theta_{13} > 0$ ;  $\Theta_{31} < 0$ ); в) компонент 3 капсулирует компонент 1 ( $\Theta_{13} < 0$ ;  $\Theta_{31} > 0$ ).

Каждый тип можно уверенно прогнозировать по значениям коэффициентов растекания  $\theta_{13}$  и  $\theta_{31}$ , рассчитанных с использованием уравнения Гаркинса-Хоббса:

$$\begin{aligned} \theta_{31} &= \sigma_{12} - \sigma_{32} - \sigma_{13} \\ \theta_{13} &= \sigma_{32} - \sigma_{12} - \sigma_{31} \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\Theta_{31}$ ,  $\Theta_{13}$  – коэффициенты растекания, а  $\sigma_{ij}$  – межфазное натяжение на границе раздела фаз  $i$  и  $j$ .

Суть прогнозирования заключается в том, что поверхность раздела с большим межфазным натяжением всегда замещается поверхностью раздела с меньшим натяжением. При отрицательных значениях обоих коэффициентов растекания обе внутренние фазы 1 и 3 образуют независимые дисперсии в

матрице 2 (рис. 1а). При положительном значении одного из коэффициентов одна из внутренних фаз капсулирует другую внутреннюю фазу (рис. 1б, в). Таким образом, используя разные пары полимеров с разными межфазными натяжениями, можно получать разные типы морфологии.

В предыдущих исследованиях было установлено, что в тройных несовместимых смесях полимеров с независимым распределением внутренних фаз 1 и 3 в матрице 2 введение небольших добавок третьего полимерного компонента в процессе смешения позволяет переводить основную внутреннюю фазу 1 в со-непрерывную при малом ее содержании и существенно повышать степень ее дисперсности.

Для достижения цели работы было необходимо обеспечить формирование структуры с независимым распределением внутренних фаз (рис. 1а), причем, две из них (матрица и основная внутренняя фаза) должны быть со-непрерывными. При последующем селективном растворении со-непрерывной фазы 1 в матрице 2 формируются сообщающиеся поры. Если затем из такого материала сформировать тонкие волокна и удалить основную внутреннюю фазу, то волокна окажутся пронизанными сообщающимися порами.

Выбор полимерных компонентов смеси с требуемым типом фазовой морфологии не может быть полностью априорным и поэтому является ключевой проблемой. Например, если выбран полимер, формирующий матрицу, то два других компонента, в зависимости от требуемого типа фазовой морфологии, должны выбираться на основании значений коэффициентов растекания.

Пленочные и волокнистые пористые материалы должны обладать достаточной механической прочностью, пленко- и волокнообразующими свойствами и быть стойкими к действию агрессивных сред и растворителей. По совокупности свойств в качестве матрицы могут использоваться доступные и недорогие полипропилен (ПП), полиэтилен (ПЭ) или полиамид (ПА). Окончательно в качестве матрицы был выбран ПП, так как ПА характеризуется высоким водопоглощением, а ПЭ обладает малой вязкостью при высоких температурах, отчего плохо смешивается с другими компонентами.

Основной внутренней фазой 1, подлежащей последующему удалению селективным растворителем, должен быть гидрофильный полимер, что существенно упрощает его экстракцию из композиции, регенерацию и экологические проблемы при производстве. Были протестированы полиакриламид (ПАА), полиэтиленоксид (ПЭО), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилбутираль (ПВБ), поливинилацетат (ПВА). Окончательный выбор этого компонента, а также третьей фазы-добавки 3 осуществлялся на основании расчетов коэффициентов растекания.

В таблице 1 приведены значения коэффициентов растекания, предварительно рассчитанных для ряда тройных систем, в которых матрицами служили ПП, ПА или ПЭ.

Таблица 1

Параметры уравнения Гаркинса-Хоббса для изученных систем

Система (1/2/3)	$\sigma_{12}, \text{мН/м}$	$\sigma_{13}, \text{мН/м}$	$\sigma_{23}, \text{мН/м}$	$\Theta_{31}$	$\Theta_{13}$
Системы с независимым распределением					
ПВБ/ПП/ПС	4,50	2,10	5,58	-3,18	-7,98
ПВБ/ПЭ/ПС	4,20	2,10	5,26	-3,16	-7,36
ПВА/ПА/ПС	0,03	2,16	2,50	-4,63	-0,37
ПВА/ПА/ПММА	0,03	0,37	0,40	-0,74	-0,06
ПВА/ПА/СКЭПТ	0,03	9,68	10,2	-19,85	-0,55
Системы с капсулированием					
ПАА/ПП/ПС	20,75	10,17	5,58	5,0	-16,16
ПВА/ПП/ ПС	8,95	2,16	5,58	1,21	-12,37
ПВА/ПП/ПММА	8,95	0,37	8,43	0,15	-17,01
ПАА/ПП/ПММА	20,75	5,98	8,43	6,34	-23,20
ПАА/ПП/СКЭПТ	20,75	21,48	0,33	-1,06	0,40
ПВА/ПП/СКЭПТ	8,95	9,68	0,33	-1,06	0,40
ПАА/ПЭ/ПС	21,26	10,17	5,26	5,83	-16,35
ПВА/ПЭ/ПС	10,92	2,16	5,26	3,50	-14,02
ПЭ /ПАА/ ПММА	21,26	5,98	9,15	6,13	-24,43
ПЭ / ПВА/ ПММА	10,92	0,37	9,15	1,40	-19,70
ПАА/ПА/ПС	5,34	10,17	2,50	-7,33	2,33
ПАА/ПА/СКЭПТ	5,34	21,48	10,2	-26,34	5,94
ПА /ПАА/ ПММА	5,34	5,98	0,40	-1,04	0,24

Из представленных данных следует, что при выборе ПП в качестве матрицы требуемое независимое распределение внутренних фаз при смешении реализуется только для одной системы ПВБ/ПП/ПС, которая и была выбрана

окончательно для последующих исследований. Основные характеристики выбранных полимеров представлены в таблице 2.

Таблица 2

Основные свойства изученных полимеров

Свойство	Полимер		
	ПП	ПС	ПВБ
$\rho$ , г/см <sup>3</sup> при 20 °С	0,91	1,08	1,1
$K_{об\ расш}$ , °С <sup>-1</sup>	$0,11 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$
$T_{пл (тек)}$ , °С	172	150	160
$\eta$ , Па*с при 180 °С и $\tau=3,2 \cdot 10^3$ Па	$1,6 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^4$
$\sigma_{пов}$ , МН/м	20,4	30,1	-

## 2.2. Измерение межфазного натяжения в расплавах

Прогнозирование фазовой морфологии тройных смесей полимеров невозможно без знания значений межфазного натяжения полимер/полимер при температуре смешения. Эти данные отсутствуют даже для большей части крупнотоннажных полимеров, что связано с существенными экспериментальными трудностями при работе с высоковязкими расплавами. Межфазные натяжения могут быть рассчитаны по уравнению гармонического среднего:

$$\sigma_{ij} = \sigma_i + \sigma_j - \frac{4 \cdot \sigma_1^p \cdot \sigma_2^p}{\sigma_1^p + \sigma_2^p} - \frac{4 \cdot \sigma_1^d \cdot \sigma_2^d}{\sigma_1^d + \sigma_2^d} \quad (2)$$

где  $\sigma_{ij}$  – межфазное натяжение для пары полимеров;  $\sigma$ ,  $\sigma^p$ ,  $\sigma^d$  – соответственно поверхностное натяжение, полярная и дисперсионная составляющая индивидуальных полимеров.

Однако достоверные данные как по поверхностному натяжению, так и дисперсионной и полярной его составляющим для многих распространенных полимеров отсутствуют.

Для измерения межфазных натяжений в расплавах методом вращающейся капли (метод Воннегута) была сконструирована и изготовлена установка, показанная на рис. 2.

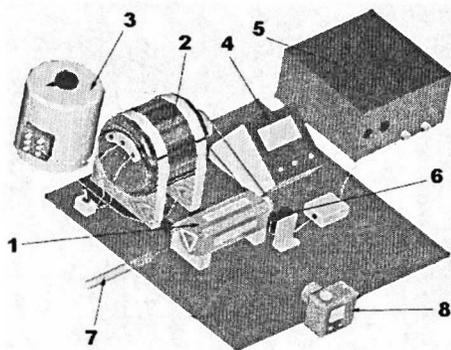


Рис. 2. Схема установки для измерений межфазных натяжений методом вращающейся капли. 1 - латунная камера со встроенными нагревателями и вращающейся втулкой; 2 - синхронный электродвигатель 3000 об/мин; 3 - автотрансформатор; 4 - терморегулятор; 5 - частотомер; 6 - датчик скорости вращения; 7 - пробирка с образцами полимера; 8 - цифровая фотокамера.

Суть метода Воннегута состоит в том, что прозрачную пробирку заполняют жидкостью, в которую помещают каплю другой несмешивающейся жидкости с меньшей плотностью. Пробирку герметизируют, исключая попадание воздуха, и подвергают вращению с постоянной скоростью. Капля удлиняется в направлении оси вращения тем в большей степени, чем ниже натяжение на границе раздела фаз. По достижении капель равновесной формы, измеряют ее поперечные размеры (радиус  $R$ ) и рассчитывают межфазное натяжение по формуле Воннегута:

$$\sigma_{12} = \frac{(\rho_2 - \rho_1) \cdot \omega^2 \cdot R^3}{4} \quad (3)$$

где  $\omega$  – угловая скорость вращения пробирки, рад/сек;  $\rho_i$  – плотности исследуемых полимеров, г/см<sup>3</sup>;  $R$  – радиус цилиндрической части вращающегося пузырька, см.

При работе с полимерными жидкостями при высоких температурах методика измерений существенно усложняется. Во-первых, поскольку в пробирку изначально загружаются твердые цилиндрические образцы полимеров, ключевыми становятся проблемы удаления воздуха и герметизации пробирки. Во-вторых, из-за высокой вязкости расплавов практически

исключается достижение капель равновесных размеров до начала термодеструкции. Нами предложена оригинальная методика вытеснения воздуха из пробирки с образцом при одновременной герметизации системы, названная условно "зонным плавлением".

Схема загрузки полимеров в камеру для зонного плавления показана на рис.3.

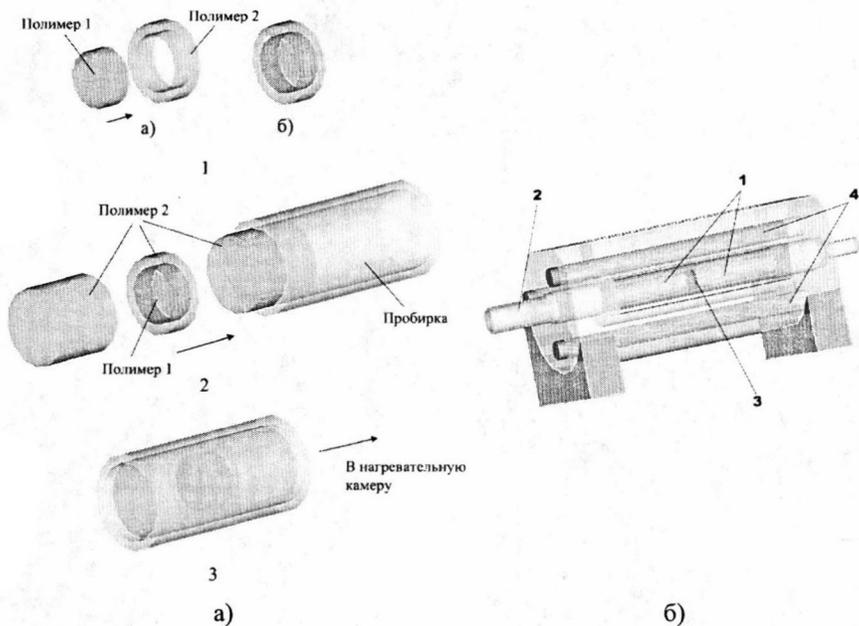


Рис. 3. а) Схема загрузки полимеров в пробирку; б) Схема расположения заполненной пробирки в латунной камере установки. 1 - расплав полимера 2 (среда); 2 - полимер 2 в твердом состоянии; 3 - полимер 1 (капля); 4 - нагреватели.

Сложности, связанные с невозможностью достижения равновесного размера капли в течение ограниченного времени, решались с использованием графической экстраполяции. Динамика изменения формы капли фиксируется цифровой камерой (рис. 4) и далее строится зависимость радиуса капли от времени, которая в координатах логарифма радиуса от обратного времени является линейной (рис. 5).

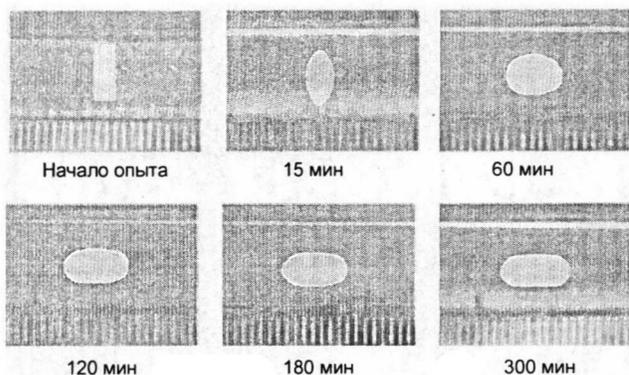


Рис. 4. Кинетика уменьшения диаметра вращающейся капли на примере системы ПП-ПС.

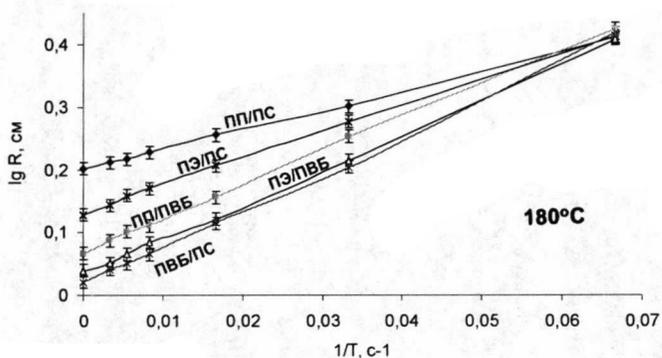


Рис. 5. Зависимость логарифма радиуса капли от обратного времени

Значения межфазных натяжений для некоторых полимерных пар, изученных в работе, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Межфазное натяжение для компонентов смесей, исследованных в работе

Система	Индексы компонентов в уравнении Гаркинса-Хоббса (1)	Экспериментальное значение $\sigma$ , мН/м	Литературные данные $\sigma$ , мН/м
ПП/ПС	2/3	$5,0 \pm 0,3$	4.7
ПП/ПВБ	2/1	$4,5 \pm 0,7$	-
ПВБ/ПС	1/3	$2,1 \pm 0,5$	-
ПЭНП/ПВБ	2/1	$4,9 \pm 0,4$	-
ПЭНП/ПС	2/3	$4,2 \pm 0,5$	5.1

Исследования показали, что ключевая роль в выборе тройной системы принадлежит прогнозированию типа фазовой морфологии на основе значений межфазного натяжения в полимерных парах. Были определены ранее неизвестные и необходимые в работе значения межфазного натяжения, с использованием которых выбрана конкретная тройная система полимеров.

### **Глава 3. Исследование морфологии бинарных и тройных полимерных систем. Регулирование степени дисперсности**

Настоящая глава посвящена количественной оценке параметров морфологии и сопоставлению полученных данных с данными теоретического прогноза по уравнению (1).

Известно, что небольшие добавки третьего компонента снижают концентрацию перехода основной внутренней фазы в непрерывную. В то же время, одним из главных требований к разрабатываемому материалу является высокая степень дисперсности непрерывной фазы ПВБ. Для поиска таких композиций исследовались составы смесей, приведенные таблице 4. Полимер-добавка ПС вводилась за счет уменьшения концентрации основной внутренней фазы ПВБ.

*Таблица 4*

*Изученные составы смесей на основе ПВБ/ПП/ПС*

№ смеси	Состав смеси (мас %)			№ смеси	Состав смеси (мас %)		
	ПВБ	ПП	ПС		ПВБ	ПП	ПС
1	20	80	0	13	40	50	10
2	10	80	10	14	25	50	25
3	30	70	0	15	60	40	0
4	25	70	5	16	58	40	2
5	15	70	15	17	55	40	5
6	5	70	25	18	50	40	10
7	40	60	0	19	40	40	20
8	38	60	2	20	30	40	30
9	35	60	5	21	20	40	40
10	50	50	0	22	70	30	0
11	48	50	2	23	50	30	20
12	45	50	5	24	35	30	35

Приготовленные смеси исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Количественную обработку микрофотографий осуществляли с помощью программы компьютерного анализа Image, разработанной на кафедре.

### Морфология бинарных смесей

Данные о типе морфологии для бинарных смесей приведены на рис.6,7.

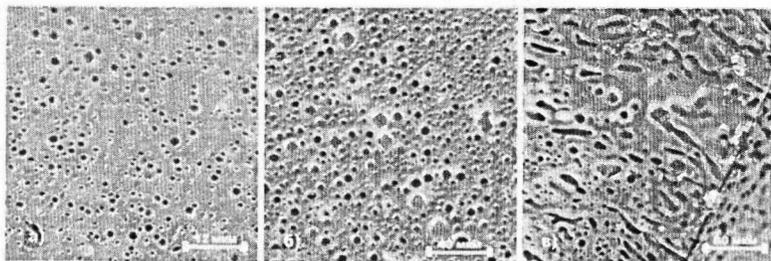


Рис. 6. Распределения частиц ПВБ в матрице ПП в бинарных смесях ПВБ/ПП: а) ПВБ/ПП 30/70; б) ПВБ/ПП 50/50; в) ПВБ/ПП 60/40

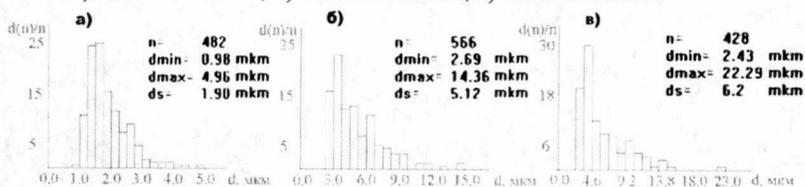


Рис. 7. Гистограммы распределения частиц ПВБ в матрице ПП в бинарных смесях ПВБ/ПП, полученные компьютерным анализом с помощью программы Image: а) ПВБ/ПП 30/70; б) ПВБ/ПП 50/50; в) ПВБ/ПП 60/40

При небольших содержаниях ПВБ от 20% до 50% он образует дисперсные частицы в матрице ПП. Увеличение содержания ПВБ ведет к укрупнению дисперсных частиц ПВБ. При увеличении содержания фазы ПВБ до 60%, он начинает переходить в непрерывную фазу. Видно, что некоторые частицы в микрообъемах уже имеют непрерывную структуру. Образцы смесей ПВБ/ПП 70/30 и 80/20 под действием изопропилового спирта, являющегося хорошим растворителем для фазы ПВБ, теряли целостность (дезинтегрировали на мелкие фрагменты). Это показывает, что матрицей является ПВБ, а ПП образует дисперсную фазу (рис. 8).

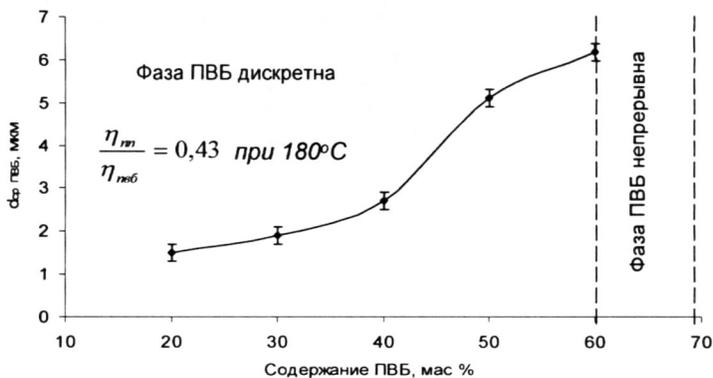


Рис. 8. Зависимость среднего диаметра частиц ПВБ от содержания ПВБ в бинарных смесях ПВБ/ПП

Основным фактором, определяющим морфологию в бинарных смесях, является соотношение компонентов. Для получения непрерывной структуры ПВБ в матрице ПП необходимо исследовать области концентраций, где содержание фазы ПВБ по отношению к фазе ПП будет больше 60%.

#### Морфология тройных смесей

Третий полимерный компонент вводится в систему с целью повышения степени дисперсности фазы ПВБ. На рис. 9-13 показано распределение частиц ПВБ в матрице ПП при различных соотношениях компонентов.

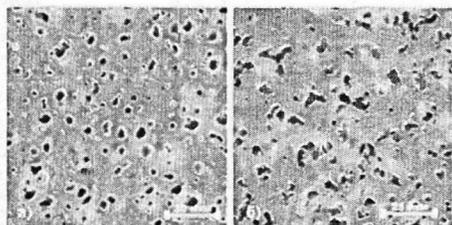


Рис. 9. Распределение частиц ПВБ в матрице ПП в тройных смесях ПВБ/ПП/ПС с содержанием матрицы ПП 60%: а) ПВБ/ПП/ПС 38/60/2; б) ПВБ/ПП/ПС 35/60/5



Рис. 10. Зависимость среднего диаметра частиц ПВБ от содержания ПС в тройной смеси с содержанием матрицы 60%

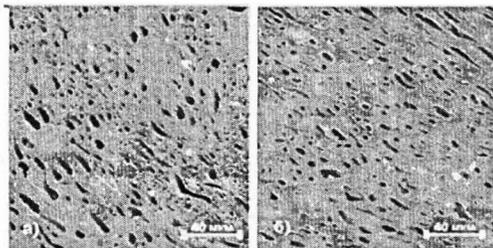


Рис. 11. Распределение частиц ПВБ в матрице ПП в тройных смесях ПВБ/ПП/ПС с содержанием матрицы ПП 50%. а) ПВБ/ПП/ПС 48/50/2; б) ПВБ/ПП/ПС 45/50/5.

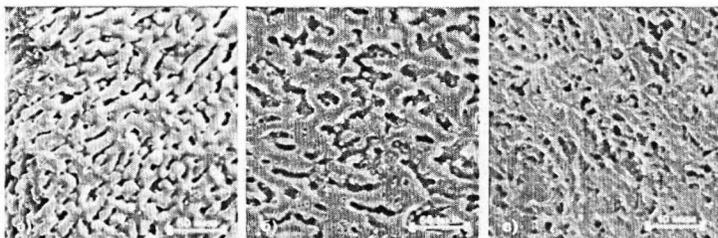


Рис. 12. Распределение фазы ПВБ в матрице ПП в тройных смесях ПВБ/ПП/ПС с содержанием матрицы ПП 40%. а) ПВБ/ПП/ПС 55/40/5; б) ПВБ/ПП/ПС 50/40/10; в) ПВБ/ПП/ПС 30/40/30.

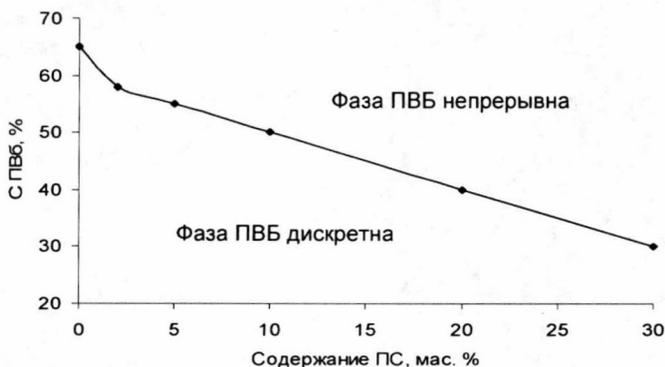


Рис. 13. Зависимость концентрации образования непрерывной фазы ПВБ от содержания ПС.

ПВБ образует непрерывную фазу в матрице ПП при его содержании, превышающем 60% (рис. 12,13). Причем переход основной внутренней фазы ПВБ в непрерывную происходит уже при добавлении 2% ПС к бинарной смеси ПВБ/ПП 60/40. Однако степень дисперсности непрерывной фазы ПВБ в таких

смесях невелика. Дальнейшее увеличение содержания ПС приводит к увеличению степени дисперсности непрерывной фазы ПВБ. Наиболее тонкая дисперсия фазы ПВБ реализуется при соотношении ПВБ/ПП/ПС 30/40/30. Смеси с меньшим содержанием ПВБ при неизменном содержании матрицы 40% в работе не рассматривались.

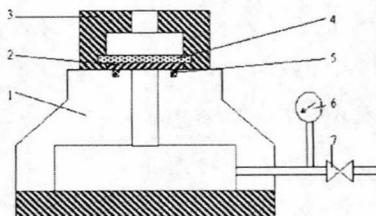
Данные исследований подтверждают прогноз типа фазовой морфологии на основании коэффициентов растекания. В выбранной системе ПВБ/ПП/ПС внутренние фазы ПВБ и ПС образуют независимые дисперсии (капсулирование отсутствует). Бинарные системы ПВБ/ПП характеризуются большим размером частиц ПВБ: переход ПВБ в непрерывную фазу реализуется при очень высоком его содержании. Введение третьего полимера ПС позволяет повысить степень дисперсности фазы ПВБ и снизить концентрацию перехода ее в непрерывную фазу.

#### **Глава 4. Получение пленочных и волокнистых пористых материалов и изучение их характеристик**

##### *3.1 Пористые пленки*

Для качественного подтверждения присутствия или отсутствия непрерывности фазы ПВБ в матрице ПП были исследованы пленки на основе тройной смеси ПВБ/ПП/ПС с различными соотношениями компонентов методом газопропускания.

Газопропускание измеряли на приборе, схема которого представлена на рис. 14.



*Рис. 14. Ячейка для определения газопропускания в рабочем положении. 1 - ячейка 200 см<sup>3</sup>; 2 - образец пленки; 3 - крышка; 4 - подложка (пористая керамика); 5 - резиновое кольцо; 6 - манометр; 7 - вентиль.*

Величину газопропускания рассчитывали по формуле:

$$G = \frac{V}{S \cdot t \cdot \Delta P} \quad (4)$$

где V – объём ячейки (200см<sup>3</sup>); S – площадь рабочей поверхности мембраны (3см<sup>2</sup>); t – время спада давления на 1 атм, мин; P – разница давлений, равная 1 атм.

Величина  $G > 0$  свидетельствует о формировании сообщающихся пор.

Полученные данные представлены в таблице 5 и на рис.15.

Таблица 5

Данные анализа морфологии пористых пленок методом газопропускания

№ смеси	Состав смеси			G, см <sup>3</sup> /(см <sup>2</sup> *мин*атм.)
	ПВБ	ПП	ПС	
1	40	60	0	0
2	38	60	2	0
3	35	60	5	0
4	50	50	0	0
5	48	50	2	0
6	45	50	5	0
7	40	50	10	0
8	25	50	25	0
9	60	40	0	0
10	58	40	2	116
11	45	40	5	174
12	50	40	10	26
13	40	40	20	10
14	30	40	30	10

Данные по газопропусканию, изучению морфологии и предположения о структуре материала хорошо коррелируют друг с другом. В смесях ПВБ/ПП/ПС с содержанием матрицы ПП 50 и 60% газопропускание отсутствует ( $G=0$ ), что говорит об отсутствии сквозных пор. Для системы с 40% содержанием матрицы ПП величина газопропускания отлична от нуля, что свидетельствует о наличие сквозных пор.

Из рис.15 видно, что максимальная величина газопропускания приходится на область составов близкой к ПВБ/ПП/ПС 55/40/5. При добавлении уже 2% ПС к бинарной смеси ПВБ/ПП фаза ПВБ начинает переходить в непрерывную. При увеличении концентрации ПС до 5% ПВБ окончательно переходит в непрерывную фазу, где размер каналов максимален, поэтому величина

газопропускания в этой области максимальная. Дальнейшее увеличение концентрации ПС приводит к уменьшению степени дисперсности ПВБ в матрице ПП, что приводит к уменьшению коэффициента газопропускания. При достижении количества ПС в смеси 15% величина газопропускания выходит на постоянный уровень.

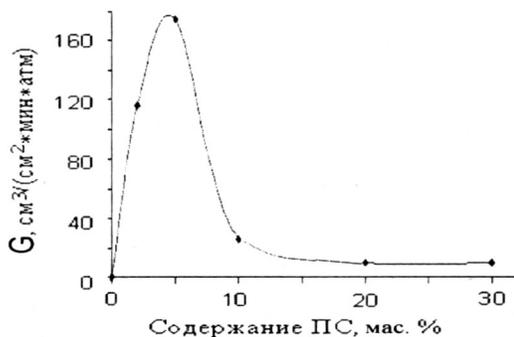


Рис. 15. Зависимость коэффициента газопропускания  $G$  для пористых пленок на основе смеси ПВБ/ПП/ПС от содержания компонента-добавки ПС в системах с концентрацией матрицы ПП 40%.

Таким образом можно изготовить пористые пленки с заданным размером пор путем дозирования третьего полимера, которые могут использоваться, в частности, в качестве фильтров для предварительной очистки жидкостей.

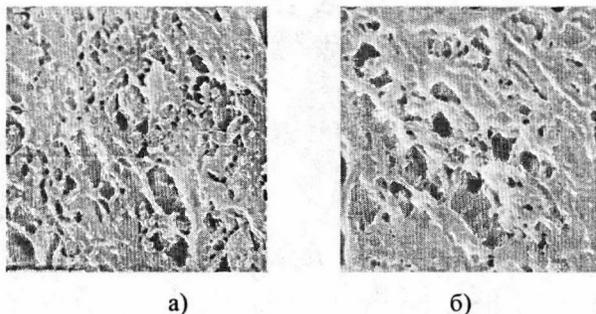
### 3.2 Пористые волокна

Противогазоаэрозольные (газопылезащитные) респираторы предназначены для защиты органов дыхания в условиях одновременного загрязнения атмосферы вредными веществами в виде паров (газов) и аэрозолей. В этом случае возникает необходимость использования в респираторах одновременно двух слоев материалов: противоаэрозольного и газозащитного. В перспективных формованных респираторах необходим еще и формообразующий слой. Многослойный пакет материалов будет иметь высокое аэродинамическое сопротивление, кроме того, существуют технологические проблемы изготовления формованных противогазоаэрозольных респираторов, связанные со скреплением слоев в единый пакет по кромке изделия.

Указанные трудности могут быть преодолены, если формообразующий слой будет обладать способностью поглощать пары и газа вредных веществ, т.е. выполнять одновременно две функции: служить каркасом полумаски и газозащитным слоем. Для изготовления такого слоя должны использоваться материалы из полимерных волокон, пригодные для формования, нанесения на них сорбентов той или иной природы, а также обеспечивающие возможность их надежного скрепления с противоаэрозольным и гигиеническим слоями способами, используемыми в технологии производства респираторов. Разработка формообразующего материала с приемлемыми сорбционными характеристиками и способностью скрепляться с другими слоями методами ультразвуковой или термосварки позволит изготавливать противогазоаэрозольные респираторы по той же технологии, по которой изготавливаются противоаэрозольные изделия, т.е. не будет требоваться самостоятельных технологических линий и принципиально нового оборудования.

Волокна должны иметь поверхность, на которой возможно устойчивое закрепление сорбентов различной природы. Наличие пор внутри волокна, с одной стороны увеличивает их поверхность, с другой – позволяет компонентам сорбционных пропиток внедряться в объем пор и удерживаться с большей прочностью, чем на гладком волокне.

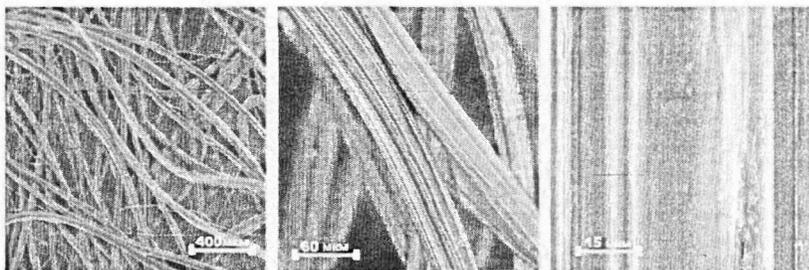
На основании проведенных исследований был выбран состав ПВБ/ПП/ПС 30/40/30.



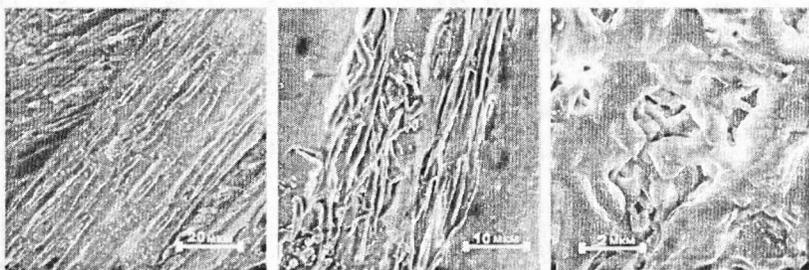
*Рис. 16. Микрофотографии смеси ПВБ/ПП/ПС 30/40/30 с растворенной фазой ПВБ: а) увеличение  $\times 10000$ ; б) увеличение  $\times 15000$ .*

Данная композиция обладает хорошими волокнообразующими свойствами.

Волокна получали методом вытяжки из расплава с вальцов и при помощи лабораторного двухшнекового экструдера. Поры формировали селективным растворением фазы ПВБ. Затем отбирали средние волокна (10-100 мкм).



*Рис. 17. Волокна на основе смеси ПВБ/ПП/ПС 30/40/30 с нерастворенной фазой ПВБ*



*Рис. 18. Пористое волокно на основе смеси ПВБ/ПП/ПС 30/40/30*

Для предварительной оценки эффективности использования пористых волокон с сорбционными пропитками в системах газопоглощения применялся наиболее простой способ нанесения сорбента на полимерное волокно – метод нанесения из раствора. В качестве сорбента выбран гидрокарбонат натрия.

Исследовалась степень удержания сорбента на поверхности пористого и непористого волокна. Для этого образцы подвергали нескольким циклам механического воздействия прокатным роликом, в результате чего часть сорбента осыпалась. После каждого цикла измеряли содержание сорбента на волокнах.

Результаты оценки представлены в таблице 6.

*Таблица 6*  
*Содержание гидрокарбоната натрия на полимерных волокнах после механического воздействия*

Количество циклов механического воздействия	Содержание гидрокарбоната натрия на волокнах, % от массы волокон	
	На исходных волокнах	На пористых волокнах
0	267	280
1	33	97
2	25	73
3	11	58
4	10	57
5	8	55

Данные таблицы 6 показывают, что после сушки и до механического воздействия содержание сорбента в пористых и исходных волокнах было примерно одинаковым. Основная масса пропитки была сосредоточена в пространствах между волокнами пучка и легко удалялась после первого механического воздействия. После 3 циклов механического воздействия на волокнах оставался сорбент, достаточно эффективно закрепившийся на их поверхности. Наличие пор в волокне существенно усиливает этот процесс. Устойчивое содержание сорбента на пористых волокнах (55-58%) примерно в 6 раз больше, чем на исходных (8-11%).

*Таблица 7*  
*Сорбционные свойства полимерных волокон с нанесенным гидрокарбонатом натрия по диоксиду серы*

Объемная скорость потока, мл/(мин·см <sup>2</sup> )	Концентрация диоксида серы, мг/л	Время выхода С <sub>пр</sub> , мин	
		Исходные волокна с пропиткой	Пористые волокна с пропиткой
30	0,065	32	>120
50	0,065	15	>120
75	0,065	<1	>120
100	0,065	<1	101
150	0,065	-	67
200	0,065	-	14
250	0,065	-	<1

Сорбционная способность пропитанных волокон проверялась на динамических трубках, через которые пропускался паровоздушный поток с концентрацией диоксида серы  $0,065 \pm 0,005$  мг/л (6-7 ПДК). Скорость поступления вещества в динамическую трубку регулировалась скоростью паровоздушного потока. Фиксировалось время появления на выходе из динамической трубки концентрации диоксида серы (проскоковой концентрации)  $C_{пр} = 0,01$  мг/л (ПДК). Результаты испытаний представлены в таблице 7.

На основании результатов эксперимента расчетным путем показано, что респиратор из исследуемых волокон способен обеспечивать защиту от диоксида серы при концентрациях 6-7 ПДК не менее 1 часа.

Проведенные исследования показывают, что материалы из пористых полимерных волокон, эффективно удерживающие сорбционные пропитки различных составов, могут использоваться при изготовлении легких газо- и газопылезащитных респираторов, а так же промышленных фильтров для очистки выбрасываемого в атмосферу воздуха от вредных примесей.

### **Выводы**

1. С использованием метода прогнозирования фазовой морфологии разработан и исследован пористый материал с регулируемым размером пор на основе тройной полимерной смеси ПВБ/ПП/ПС. Показано, что наличие развитой системы пор в волокнах из разработанного материала позволяет существенно увеличить устойчивое содержание наносимого сорбента и повысить поглощающие свойства материала на основе пористых волокон.
2. Изготовлена установка и разработана новая методика для измерения величин межфазного натяжения полимеров в расплаве, необходимых для прогнозирования типа фазовой морфологии и выбора полимерных компонентов.
3. Осуществлен количественный анализ морфологии и межфазных свойств бинарных и тройных систем на основе гидрофобных полимеров ПП, ПС и гидрофильного компонента ПВБ.

- 10 -
4. Установлено, что дозированием третьего полимера (ПС) можно регулировать степень дисперсности гидрофильного компонента, причем, добавление третьего компонента снижает концентрацию перехода фазы ПВБ в непрерывную в 1,5 - 2 раза.
  5. Получены пористые пленки и пористые волокна с регулируемым размером пор с использованием метода селективной экстракции ПВБ.

**По теме диссертации опубликованы следующие работы**

1. Матвиенко А.Н., Мирошников Ю.П. Изготовление и испытания установки для измерения межфазных натяжений полимеров при повышенных температурах Тезисы докладов. Первая научно-техническая конференция молодых ученых «Наукоёмкие химические технологии», Москва. МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005г., №2.
2. Матвиенко А.Н., Мирошников Ю.П., Измерение межфазного натяжения в расплавах смесей полимеров, «Вестник МИТХТ», Москва, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2006г., №5.
3. Матвиенко А.Н., Мирошников Ю.П. Пористые материалы на основе тройных смесей полимеров Тезисы докладов, XII Международная научно-техническая конференция, Волгоград, 2008г.
4. Матвиенко А.Н., Мирошников Ю.П. Оптимизация фазовой морфологии для пористых материалов на основе многокомпонентных смесей полимеров., «Вестник МИТХТ», Москва, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, т.3, №5, 2008г.